



ODSTŘEDIVÉ ZVLÁKŇOVÁNÍ BIODEGRADABILNÍCH VLÁKENNÝCH MATERIALŮ

Bakalářská práce

Studijní program: B3107 – Textil
Studijní obor: 3106R004 – Netkané textilie
Autor práce: **Ivana Puchalová**
Vedoucí práce: Ing. Eva Košťáková, Ph.D.





CENTRIFUGAL SPINNING OF BIODEGRADABLE FIBROUS MATERIALS

Bachelor thesis

Study programme: B3107 – Textil
Study branch: 3106R004 – Nonwovens and nanofibers
Author: **Ivana Puchalová**
Supervisor: Ing. Eva Košťáková, Ph.D.



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta textilní

Akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Ivana Puchalová**
Osobní číslo: **T11000191**
Studijní program: **B3107 Textil**
Studijní obor: **Netkané textilie**
Název tématu: **Odstředivé zvlákňování biodegradabilních vláknenných materiálů**
Zadávací katedra: **Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Seznamte se principy tvorby polymerních nanovláken
2. Podrobně prostudujte literaturu zaměřenou na odstředivé zvlákňování a vypracujte na dané téma rešerši
3. Navrhněte vhodný biodegradabilní materiál pro odstředivé zvlákňování
3. Připravte sérii polymerních roztoků, zvlákněte je a analyzujte strukturní charakteristiky produktů
4. Vyvodte závěry a diskutujte výsledky



Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

- 1) Mellado, P., et al.: A simple model for nanofiber formation by rotary jet-spinning, Applied Physics Letters, Vol.99, 203107 (2011)
- 2) Weitz, R., T., et al.: Polymer Nanofibers via Nozzle-Free Centrifugal Spinning, Nano Letters, Vol.8, No.4, pg. 1187-1191 (2008)
- 3) Engström J., Hagström, B.: Centrifugal spinning of nanofiber webs - A parameter study of a novel spinning process, The Nordic Textile Journal, Special Edition Fashion & Clothing, p. 82-91 (2009)

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Eva Košťáková, Ph.D.

Katedra netkaných textilií a nanovláknenných materiálů

Datum zadání bakalářské práce: **17. září 2013**

Termín odevzdání bakalářské práce: **19. května 2014**

Ing. Jana Drašarová, Ph.D.
děkanka



prof. RNDr. David Lukáš, CSc.
vedoucí katedry

V Liberci dne 17. září 2013

PROHLÁŠENÍ

Byla jsem seznámena s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

PODĚKOVÁNÍ

Dovolte mi poděkovat Doc. Ing. Evě Košťákové, Ph.D., vedoucí mé bakalářské práce, za vedení, zájem, připomínky, čas a strpení které mi věnovala. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Lence Blažkové za pomoc s experimentální částí této bakalářské práce. A také rodině a blízkým přátelům, jež mi pomáhali zůstat v dobrém naladění i po dlouhých hodinách psaní a celou dobu studia mi byli velkou oporou.

Děkuji

ABSTRAKT

V bakalářské práci je popsáno několik obecných metod pro tvorbu polymerních vláken či nanovláken, ovšem největší pozornost je zaměřena konkrétně na technologii odstředivého zvlákňování. Pro představení technologie odstředivého zvlákňování je uvedeno hned několik různých přístupů například kombinace s elektrostatickým zvlákňováním. V textu jsou také uvedeny materiály, které se již podařilo zvláknit. Pro experiment byl použit polymerní roztok polykaprolaktonu v chloroformu s etanolem v hmotnostním poměru 9:1. Ten byl v laboratoři odstředivě zvlákňován při různých obvodových rychlostech. V průběhu experimentu byl také sledován vliv základních parametrů (molekulová hmotnost polymeru, koncentrace polymeru, obvodová rychlost) na kvalitu vyrobených vláken. Hlavní pozornost byla věnována dosaženým průměrům vláken a jejich případným defektům, ke kterým dochází právě u odstředivého zvlákňování.

KLÍČOVÁ SLOVA

Odstředivé zvlákňování, nanovlákná, polymerní roztok, koncentrace polymeru, molekulová hmotnost.

ABSTRACT

This thesis describes several general methods for manufacturing of polymer fibers and nanofibers. It is mainly focused on centrifugal spinning technology (forcespinning). In order to introduce the centrifugal spinning technology several various approaches are described, for example combination with electrospinning. The text mentions materials which have been successfully spinned into fibre. The experiment was carried out with polymer solution of polycaprolactone is dissolved in chloroform with ethanol mixture in weight ratio of 9:1. This solution has been spinned at various peripheral speeds. During the experiment the impact of basic parameters (such as molecular weight, concentration, peripheral speed) on quality of the produced fibers was observed. The main attention was given to resulting diameters of produced fibers and their possible defects, which occur when centrifugal spinning is used.

KEY WORDS

Centrifugal spinning, nanofibres, polymer solution, polymer concentration, molecular weight.

OBSAH

Úvod.....	10
1 Teoretická část.....	11
1.1 Polymerní nanovlákná.....	11
1.1.1 Výroba polymerních nanovláken.....	11
1.1.1.1 Elektrostatické zvlákňování.....	11
1.1.1.2 Tažení.....	14
1.1.1.3 Meltblown	15
1.1.1.4 Odstředivé zvlákňování	16
1.1.1.5 Další technologie výroby polymerních nanovláken.....	17
1.1.2 Technologie odstředivého zvlákňování.....	17
2 Rešerše.....	21
3 Experimentální část.....	36
3.1 Polymerní roztoky.....	36
3.2 Použité metody.....	37
3.2.1 Odstředivé zvlákňování	37
3.2.2 Obrazová analýza	42
3.3 Výsledky a diskuze	42
3.3.1 Průměry vláken.....	42
3.3.2 Morfologie vláken	48
4 Závěr	50
Seznam použité literatury.....	52
Seznam obrázků.....	55
Seznam tabulek.....	59
Seznam grafů.....	60

SEZNAM ZKRATEK

Max	maximum
Min	minimum
m	metr
s	sekunda
cm	centimetr
d	průměr
hm	hmotnostní
μm	mikrometr
nm	nanometr
ml	mililitr
v	rychlost
SEM	elektronový mikroskop
MFI	index toku
PP	polypropylen
PCL	polykaprolakton
PLA	kyselina polymléčná
PEO	polyetylen oxid
ot	otáčky
°C	stupeň Celsia
PVDF	polyvinylidenfluorid
PA 6	nylon 6
PAN	polyakrylonitril
DMF	dimethyl formami
PVP	polyvinylpyrolidon
PS	polystyren
kV	kilovolt
PMMA	polymethylmetakrylát
T _t	teplota tání
T _s	teplota skelného přechodu
g	gram

ÚVOD

V bakalářské práci je řešena problematika odstředivého zvlákňování biodegradabilních vlákenných materiálů (forcespinning/ centrifugal spinning). Odstředivé zvlákňování je technologie, která umožňuje vyrábět vlákna velmi jemných průměrů - v rozměrech řádově mikrometrů až nanometrů. V současné době je známo několik zařízení, která jsou konstruována zhruba na stejném principu - působení odstředivých sil. S jejich využitím je možné se setkat jak ve výzkumu, tak i v průmyslové výrobě. Existují také zařízení, která využívají kombinaci elektrostatických sil a odstředivých sil, čímž se dosahuje vláknenné hmoty s přesnějšími vlastnostmi.

O těchto i dalších zařízeních, umožňujících odstředivé a elektro - odstředivé zvlákňování a o polymerních materiálech, které se již podařilo zvláknit, pojednává tato bakalářská práce v kapitolách teoretické části.

K experimentu byl použit polymer polykaprolakton. Jedná se o biologicky odbouratelný polymerní materiál. Rozpuštěn byl v roztoku chloroformu s etanolem v poměru 9 : 1. V rámci experimentální části bakalářské práce byl sledován vliv koncentrace polymeru v roztoku a vliv molekulové hmotnosti polymeru na strukturu výsledného vláknenného materiálu. Zvlákňování probíhalo na relativně jednoduchém zařízení sestaveném pro tuto bakalářskou práci. Tedy jak je zřejmé hlavním cílem této bakalářské práce bylo zjistit, jak ovlivňuje molekulová hmotnost polymeru a jeho koncentrace, vznik vláken, průměry vláken a tvorbu vláknenných defektů (perličky) v odstředivě zvlákněné vláknenné vrstvě.

1 Teoretická část

1.1 Polymerní nanovlákná

Nanomateriály jsou materiály, jejichž alespoň jeden rozměr se nachází v intervalu velikostí 1-100 nm ($0,001 \text{ } \mu\text{m}$ až $0,1 \text{ } \mu\text{m}$) [1]. Nanovlákná jsou definována jako délkový útvar o charakteristických rozměrech, kde jeden rozměr významně přesahuje ostatní dva [2]. Pro běžné světelné (optické) mikroskopy nejsou nanovlákná dobře rozlišitelná, neboť jejich průměr je menší než vlnová délka viditelného světla. Pro jejich pozorování se obvykle využívá elektronových rastrovacích mikroskopů.

Nanovlákná můžeme dělit na polymerní a nepolymerní. Mezi nepolymerní řadíme zejména anorganická nanovlákná jako jsou uhlíkové nanotrubičky, kovové nanodráty a jiné.

1.1.1. Výroba polymerních nanovláken

Polymerní nanovlákná se vyrábí několika různými způsoby. Mezi nejznámější řadíme zvlákňování z taveniny (meltblown), elektrostatické zvlákňování (electrospinning), tažení z taveniny nebo polymerního roztoku (drawing) a odstředivé zvlákňování (forcespinning/centrifugal spinning). Cílem je dosáhnout vlákna, jehož alespoň jeden rozměr je menší než $1 \mu\text{m}$. V tomto případě mluvíme o nanovlákně. Na základě výše uvedené definice by se většina těchto polymerních vláken označovala spíše jako submikronová. V následujících kapitolách jsou stručně popsány tyto vybrané technologie výroby polymerních nanovláken.

1.1.1.1 Elektrostatické zvlákňování

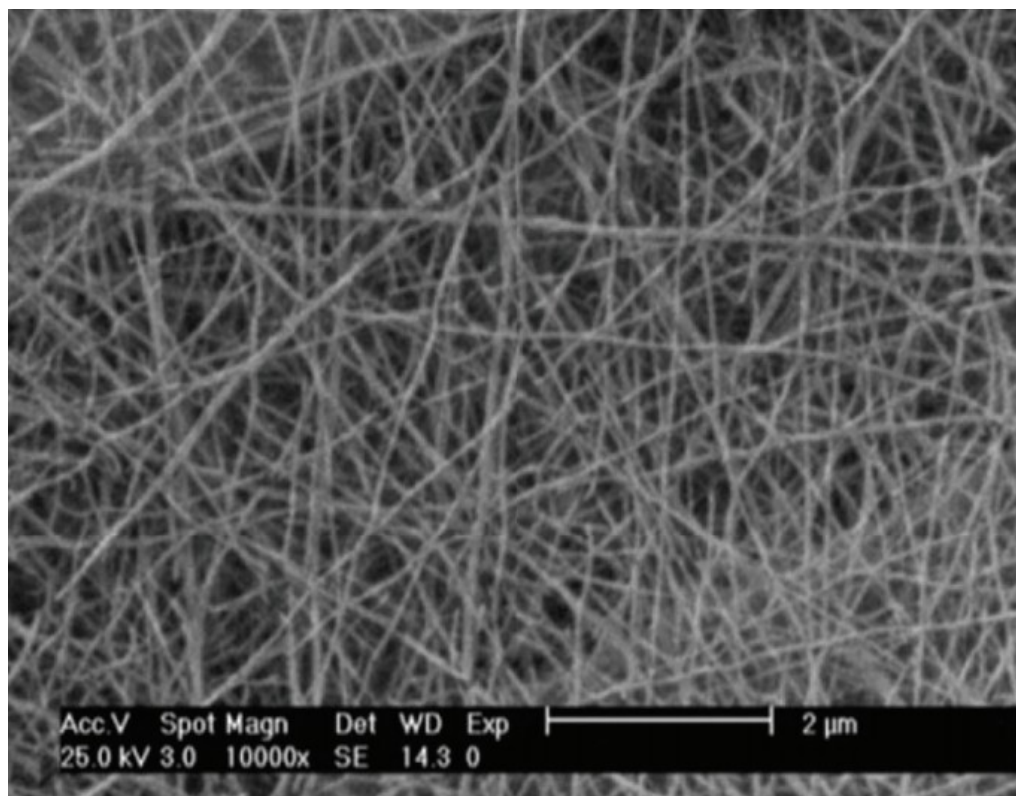
Elektrostatické zvlákňování je proces, jehož produktem jsou vlákna o průměrech mezi 10 nm – $10 \text{ } \mu\text{m}$. Typicky se průměry vláken pohybují ve stovkách nanometrů. Struktura elektrostaticky zvlákňovaných nanovláken je na obr. č. 1. Pomocí této technologie můžeme zvlákňovat z polymerních

roztoků i tavenin a to několika způsoby- z volné hladiny (needle less electrospinning, viz obr. č. 2. A) a z jehly (needle electrospinning, viz obr. č. 2. B). Zařízení pro elektrostatické zvlákňování se skládá ze dvou opačně nabitých elektrod, z nichž jedna je v kontaktu s kapalinou tedy polymerním roztokem či taveninou. Při dosažení kritického elektrického napětí dochází k tvorbě tzv. Taylorova kuželu nebo více kuželů. Kritická hodnota elektrického napětí je hodnota, kdy síly převýší velikost síly od povrchového napětí a dochází k tvorbě nanovláken.

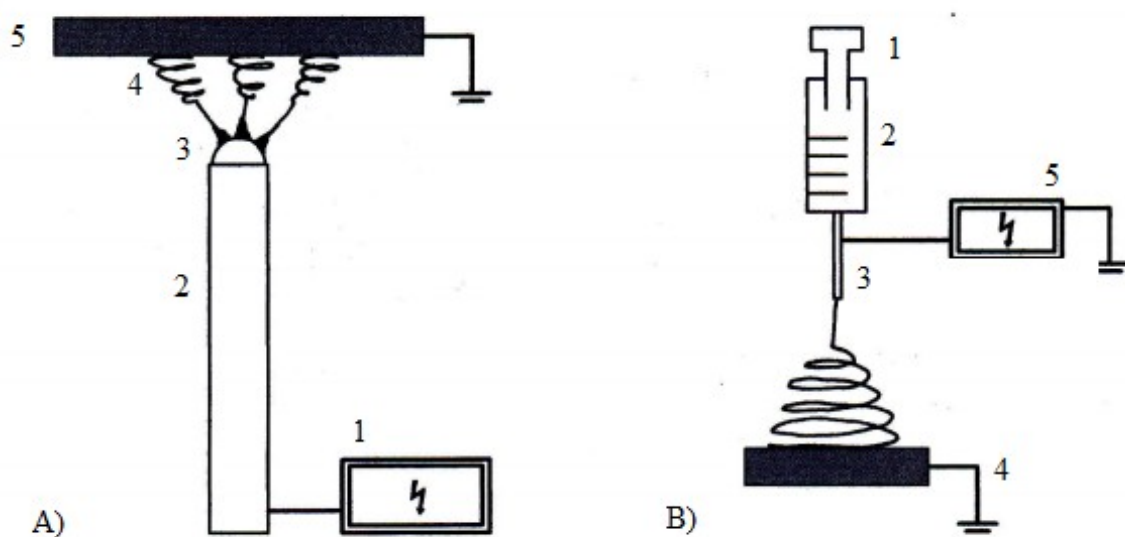
Konečnou podobu vláken ovlivňují parametry, jako jsou například tvar a uspořádání elektrod, jak zvlákňovací elektrody tak kolektoru. Dále vlastnosti zvlákňovaného roztoku jako jeho viskozita, povrchové napětí, elektrická vodivost aj. Dalším faktorem ovlivňujícím podobu vláken, jsou také okolní podmínky prostředí, jako je teplota a vzdušná vlhkost.

Laboratorní zařízení jsou většinou jehlového typu. Bezjehlového zvlákňování je využíváno například u průmyslového zařízení pro výrobu nanovláknenných vrstev elektrostatickým zvlákňováním s obchodním označením Nanospider™. Princip je schematicky znázorněn na obr. č. 3. Zařízení Nanospider™, s licencí Technické university v Liberci, vyrábí její česká společnost Elmarco. Zabývá se výrobou strojů jak laboratorních tak i průmyslových [3]. Mezi další firmy zabývající se prodejem zařízení pro elektrostatické zvlákňování můžeme zařadit českou společnost Contipro se strojním zařízením 4SPIN® [4], anebo japonskou společnost MECC [5] a jiné.

Nanovláknenné vrstvy jsou typické vysokou porozitou, velkým měrným povrchem a prodyšností i při malé velikosti pórů. Pro tyto své vlastnosti nachází uplatnění v širokém okruhu oborů jako je zdravotnictví, automobilový průmysl, potravinářský průmysl, stavební průmysl a jiné. V porovnání se zvlákňováním pomocí jehly je bezjehlový Nanospider™ velmi efektivní.

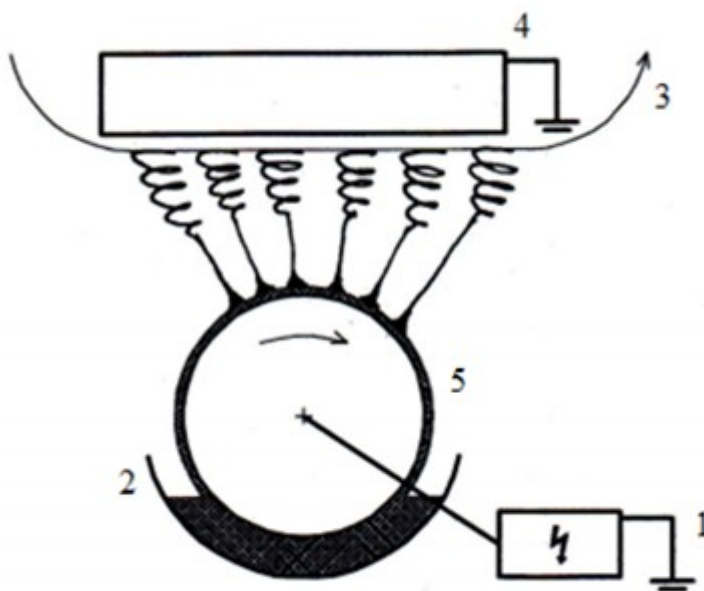


Obrázek 1: Vlákna polyamidu 6 zvlákněná pomocí elektrostatického zvláknování, nasnímaná rastrovacím elektronovým mikroskopem. Převzato z [6]



Obrázek 2: A) schéma bezjehlového elektrostatického zvláknování z tyčky: 1 – zdroj vysokého napětí, 2 – kovová tyčka, 3 – kapka polymerního roztoku nebo taveniny, 4 – vznikající nanovlákna, 5 – uzem-

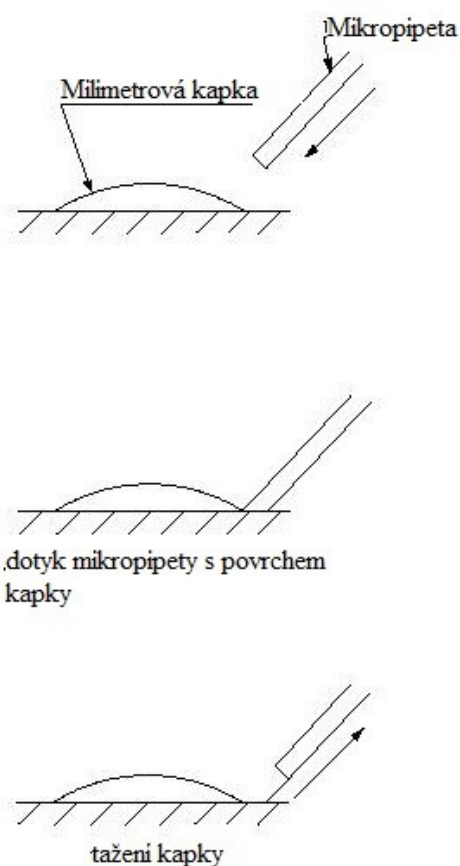
něný kolektor zachytávající na-novlákná B) schéma jehlového zařízení pro elektrostatické zvlákňování: 1 – dávkovací zařízení, 2 – injekční stříkačka, 3 – kovová jehla, 4 – uzemněný kolektor, 5 – zdroj vysokého napětí



Obrázek 3: Schéma bezjehlového elektrostatického zvlákňování z válečku: 1 – zdroj vysokého napětí, 2 – zásobník s polymerním roztokem či taveninou, 3 – podkladová textilie, 4 – uzemněný kolektor, 5 – Rotující kovový váleček při-pojený na zdroj vysokého napětí

1.1.1.2 Tažení

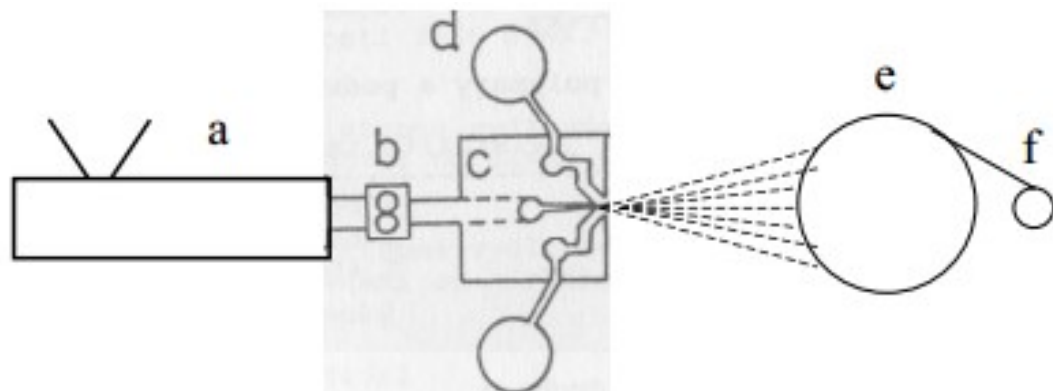
Principem této technologie je tažení vláken z polymerního roztoku nebo taveniny pomocí mikropipety o průměru několika mikrometrů. Mikropipeta se pohybuje různou rychlostí v závislosti na použitém polymeru či polymerním roztoku. Vzniklé nanovláknو se ukládá na povrchu podložky v místě kontaktu s mikropipetou. Schematicky je tento postup znázorněn na obr. č. 4. Tato technologie je známá svou náročností na polymerní roztok či taveninu, od které ho se vyžaduje dobrá viskoelasticita a soudržnost, oproti tomu má ale minimální požadavky na zařízení. Tažením lze získat vlákna se střední hodnotou průměru v rozmezí 2 nm – 100 nm [7].



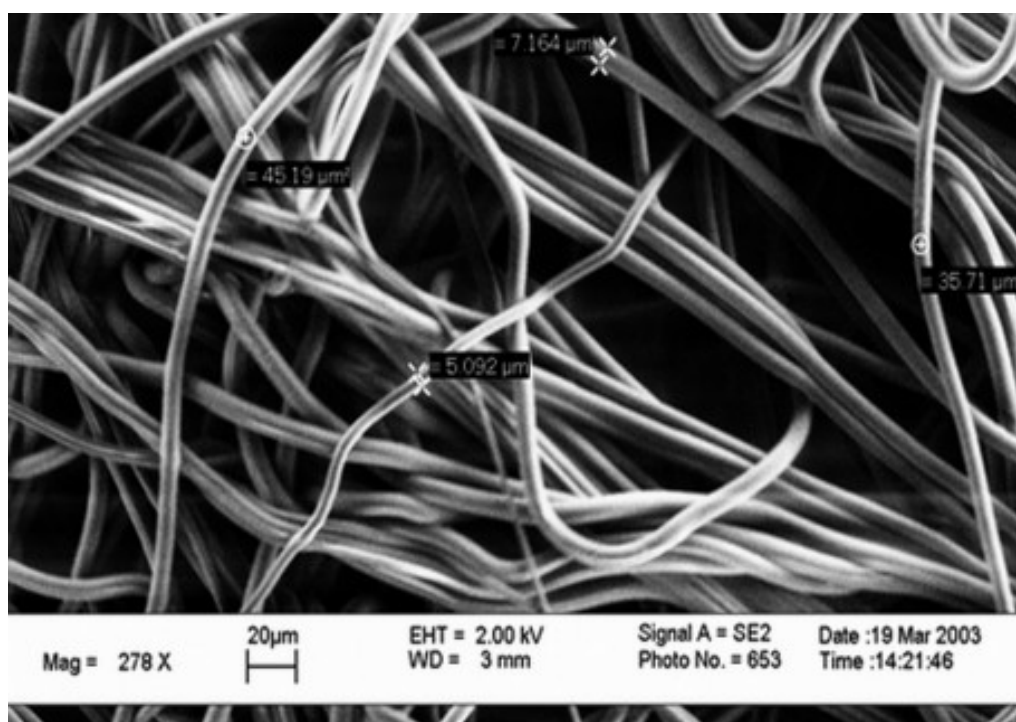
Obrázek 4: schéma zvlákňování tažením

1.1.1.3 Meltblown

Meltblown je technologie, při které dochází k tvorbě vláken pomocí horkého vzduchu proudícího kolem zvlákňovacích trysek vysokou rychlostí. Schéma stroje je zakresleno na obr. č. 5. Nejprve dochází k roztavení polymeru pomocí tavicího extrudéru. Tavenina poté prochází dávkovacím zubovým čerpadlem do zvlákňovací hubice. Odtud je strhávána proudem horkého vzduchu a formována do tvaru vlákna. Melt-blown je charakteristický svým velkým rozsahem výrobitelných průměrů vláken a díky nutnosti ohřevu velkého množství vzduchu, také svou energetickou náročností. Technologie meltblown je využívána hlavně pro výrobu mikrovláknenných netkaných textilií. Pro výrobu nanovláken je vyžadováno využití vysokého indexu toku MFI [8]. Vlákn zvlákněná technologií meltblown jsou znázorněna na obr. č. 6.



Obrázek 5: Schéma zařízení pro výrobu vláken technologií meltblown: a) tavící extrudér, b) dávkovací zubové čerpadlo, c) zvlákňovací hubice, d) rozvod horkého vzduchu, e) síťový buben – kolektor, f) navíjení převzato z [8]



Obrázek 6: Vlákná PLA zvlákněné pomocí technologie meltblown. Převzato z [9]

1.1.1.4 Odstředivé zvlákňování

Mezi doposud známé metody zvlákňování jako je elektrospinning a meltblown se začíná řadit i méně známá metoda odstředivého zvlákňování. V této technologii se využívá především odstředivých sil. Pomocí odstředivého zvlákňování jsme schopni zvlákňovat jak z polymerního rozto-

ku, tak z tavenin. V mnoha případech může být ekonomicky výhodnější než doposud používané technologie. A to z hlediska energetického, jelikož není nutno ohřevu vzduchu, tak i z hlediska materiálové náročnosti díky úspoře rozpouštědla a navíc od zvlákňovaných kapalin není vyžadována elektrická vodivost. Avšak skýtá i mnohé nevýhody jako je například poměrně velký průměr výsledných vláken. Technologie odstředivého zvlákňování je podrobně popsána v textu dále.

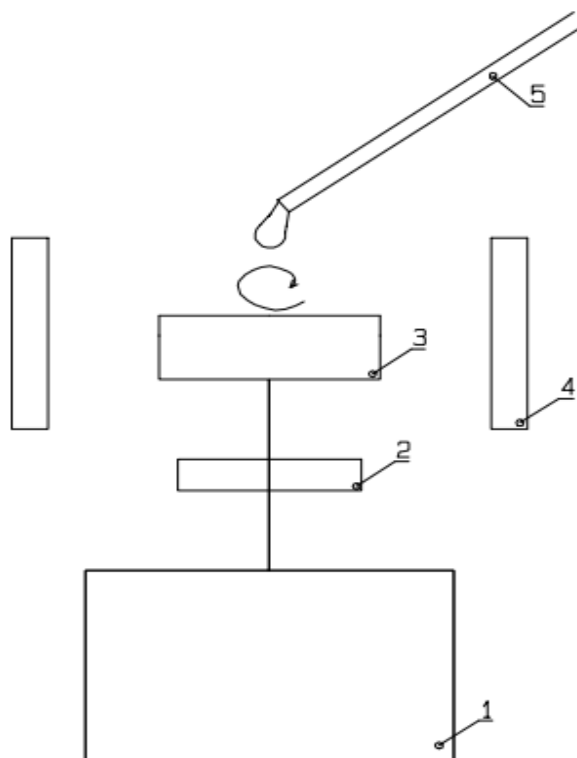
1.1.1.5 Další technologie výroby polymerních nanovláken

Technologie popsané v této kapitole mohou být použity pro výrobu polymerních nanovláken, ale prozatím nejsou uzpůsobeny průmyslové výrobě. Do této kategorie řadíme například syntézu přes šablony (template synthesis), fázovou separaci (phase separation), samosestavování (self-assembly) a jiné [7]. Principem technologie syntézy přes šablonu je použití šablony nebo membrán k získání nanovláknenných materiálů. Výhodou této metody je možnost řízení průměrů vláken oproti metodám samosestavování a fázové separaci, kde řízení průměrů vláken možné není. Při samosestavování dochází ke shlukování menších molekul do formy nanovláken. Nevýhodou samosestavování, je složitost samotného procesu [10].

1.1.2. Technologie odstředivého zvlákňování

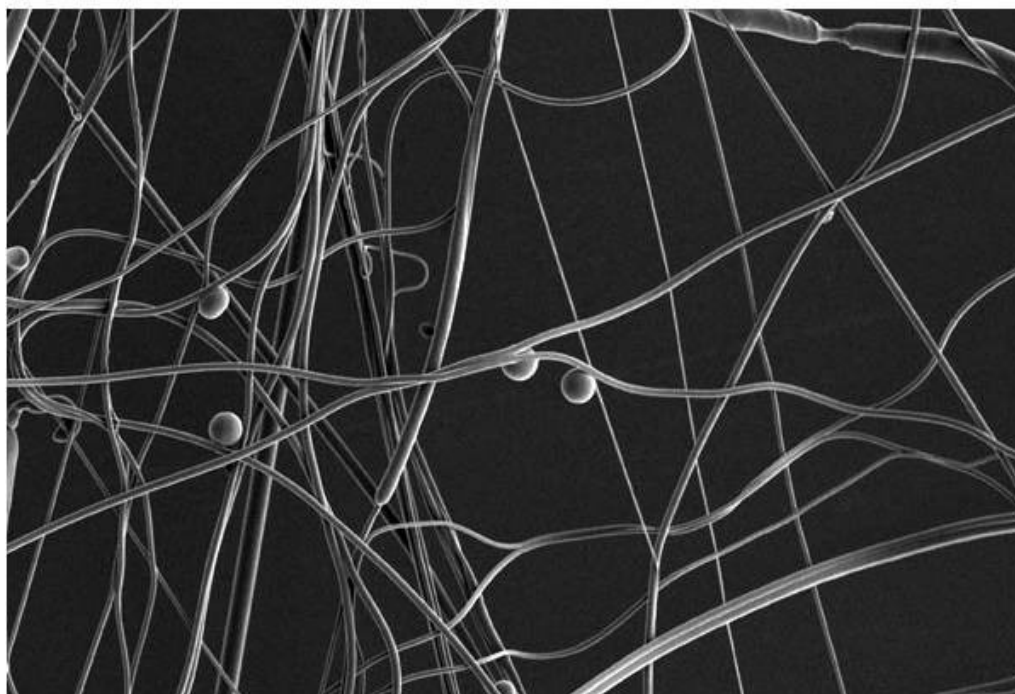
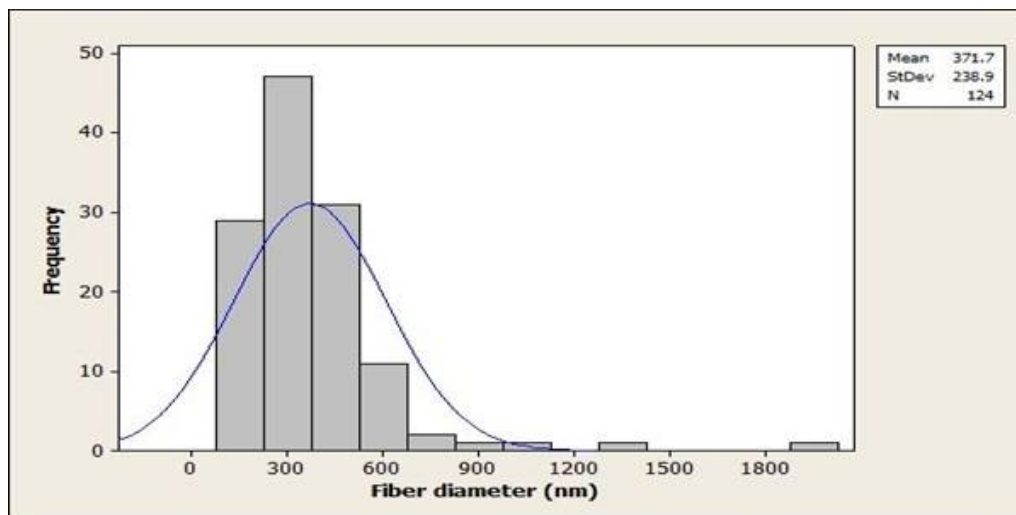
Základem této technologie je dávkování polymerní kapaliny (roztok či tavenina) do zásobníku zvlákňovacího zařízení – spinnerety. Rotováním spinnerety, dochází k působení odstředivých sil na polymerní materiál, čímž dochází k samotné tvorbě vláken, které jsou zachycovány na kolektoru. Z principu technologie vyplývá, že rozměry vláken jsou závislé na rychlosti otáčení spinnerety, koncentraci polymerního roztoku, vzdálenosti kolektorů určených pro sběr vláken, okolních podmínkách atd. Při odstředivém zvlákňování vznikají vlákna, pro která je typický velký rozptyl průměrů. Základní zařízení pro odstředivé zvlákňování se skládá z (viz obr. č. 7): dávkovače polymerního roztoku nebo taveniny, systému pro záchyt

vláken (kolektor), zvlákňovacího rotačního elementu (spinnerety), regulátoru otáček, motoru.



Obrázek 7: Obecné schéma zařízení pro odstředivé zvlákňování: 1 - motor, 2 - regulátor otáček, 3 - zvlákňovací hlava, 4 - kolektor, 5 – dávkovací zařízení

V současné době se na trhu objevuje hlavně jeden výrobce zařízení pro výrobu polymerních nanovláken metodou odstředivého zvlákňování a to americká firma FIBERIO. Pro tuto technologii používá firma Fiberio ochrannou známku FORCESPINNING™, i když obecně se pro odstředivé zvlákňování v anglicky psané literatuře spíše používá označení „centrifugal spinning“. Firma Fiberio má zkušenosti se zvlákňováním materiálů jako polypropylen, který obvykle zvlákňovala z taveniny (PP, viz obr. č. 8), polykaprolakton (PCL), kyselina polymléčná (PLA), polyethylenoxid (PEO) a jiné [11].

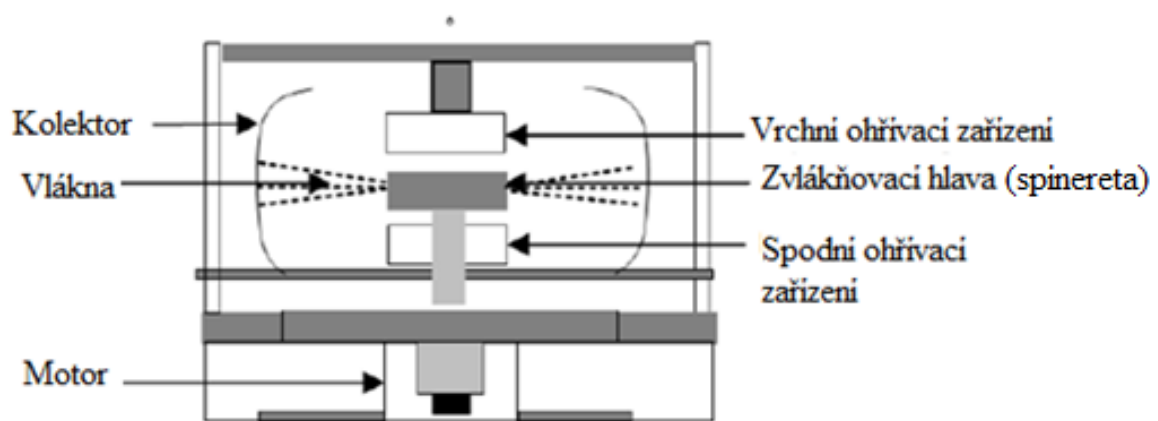


Obrázek 8: SEM snímky odstředivě zvlákněného polypropylenu (PP), a graf průměrů těchto vláken. Převzato z [11]

Všechna vlákna byla vyrobena na zařízení Fiberlab L1000, zobrazeno na obr. č. 9 a 10, které je určeno pro použití v laboratoři. Zařízení je schopno zvláknovat jak z roztoku, tak taveniny u níž Fiberio garantuje zahřátí taveniny až do 450 °C, při čemž otáčky mohou nabývat hodnot až 20000 ot/min [12]. Díky těmto faktorům by mohla být zvlákněna polymerní vlákna, která dříve jinými metodami zvláknitelná nebyla.



Obrázek 9: Fiberlab L1000. Převzato z [12]

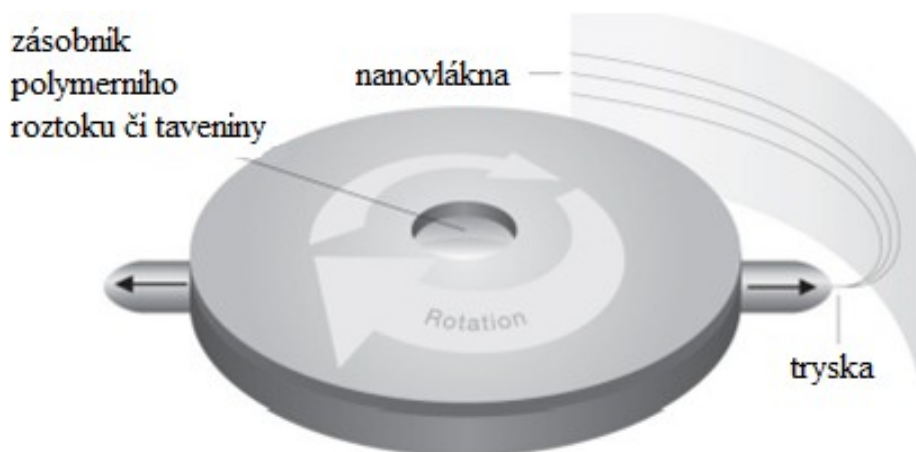


Obrázek 10: Schéma Fiberlab L1000. Převzato z [13]

2 Rešerše

Tato část je zaměřena na představení jednotlivých konkrétních publikací a zařízení týkajících se odstředivého zvlákňování. V úvodu je představeno zařízení od firmy Fiberio, jeho možnosti a charakterizace výsledných nanovláken. K tomuto účelu byl použit článek [13], kde na tomto zařízení odstředivě zvlákňovali několik druhů polymerů.

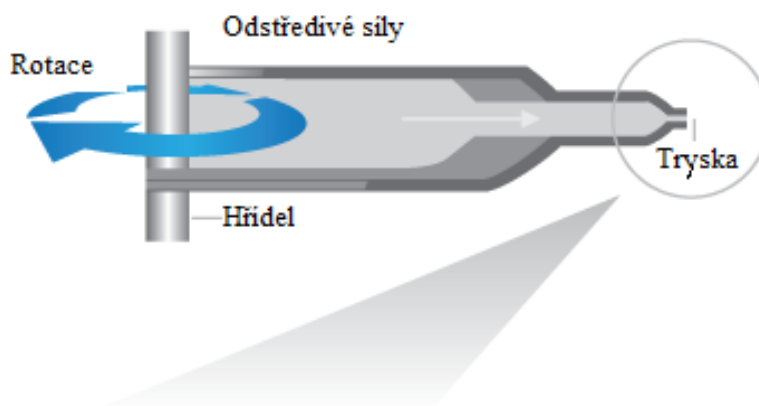
Cyclone L – 1000M (nově Fiberlab L - 1000) je zařízení, které k zvlákňování využívá trysek viz obr. č. 11. Z obrázku je patrné, že uprostřed zvlákňovací spinnerety se nachází zásobník na zvlákňovaný materiál, tím je buď polymerní roztok nebo tavenina.



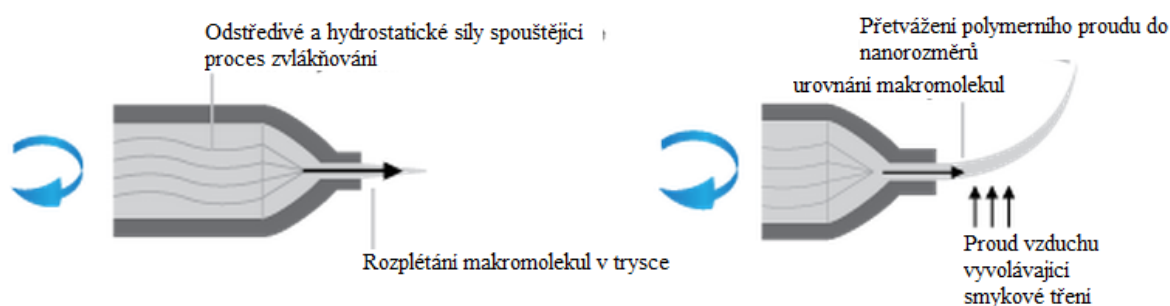
Obrázek 11: Mechanismus odstředivého zvlákňování pomocí zařízení CycloneL – 1000M. Převzato z [13]

K podrobnějšímu vysvětlení principu odstředivého zvlákňování jsou použity další obrázky. V průběhu rotování spinnerety je polymerní materiál v kapalném stavu, a tak vlivem odstředivých a hydrostatických sil dochází k jeho prostupu ze zásobníku do trysky - to je zakresleno na obr.č. 12. Zásobník je napojen na dvě trysky zakončené nasazovacími jehlami. Detail trysky je znázorněn na obr. č. 13 Proud vycházející z ústí trysky je ve vnějším prostředí prudce ochlazen vzduchem, prostřednictvím působení smykových sil, při čemž dochází k ochlazování taveniny či

odpařování rozpouštědla a tím ke vzniku vláken. Poté jsou vlákna zachycována na kolektoru.

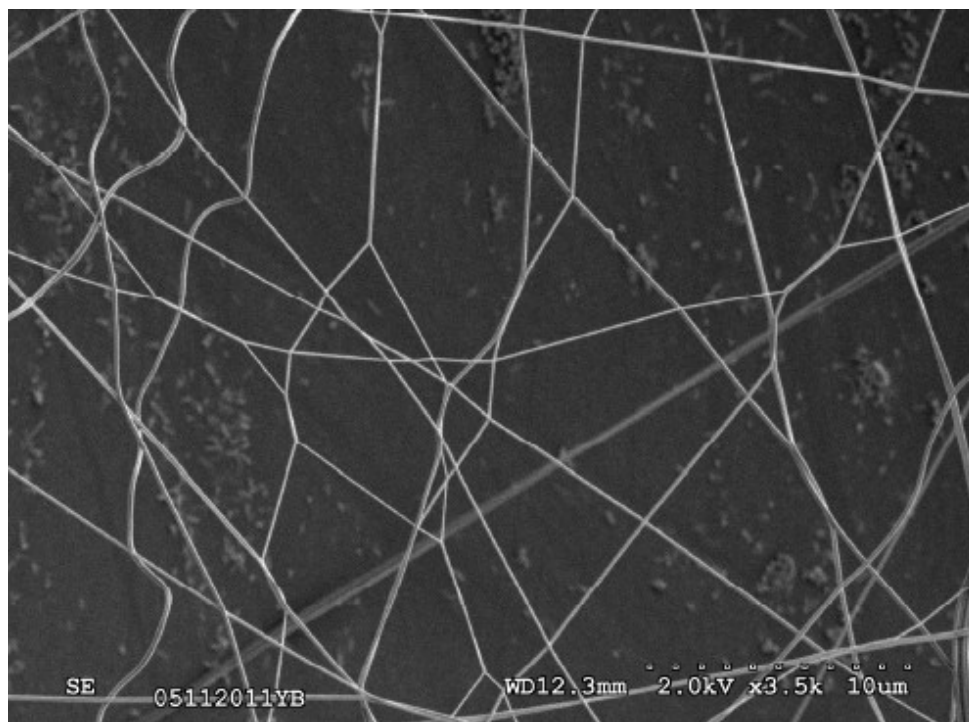


Obrázek 12: Detail spinnerety. Převzato z [14]

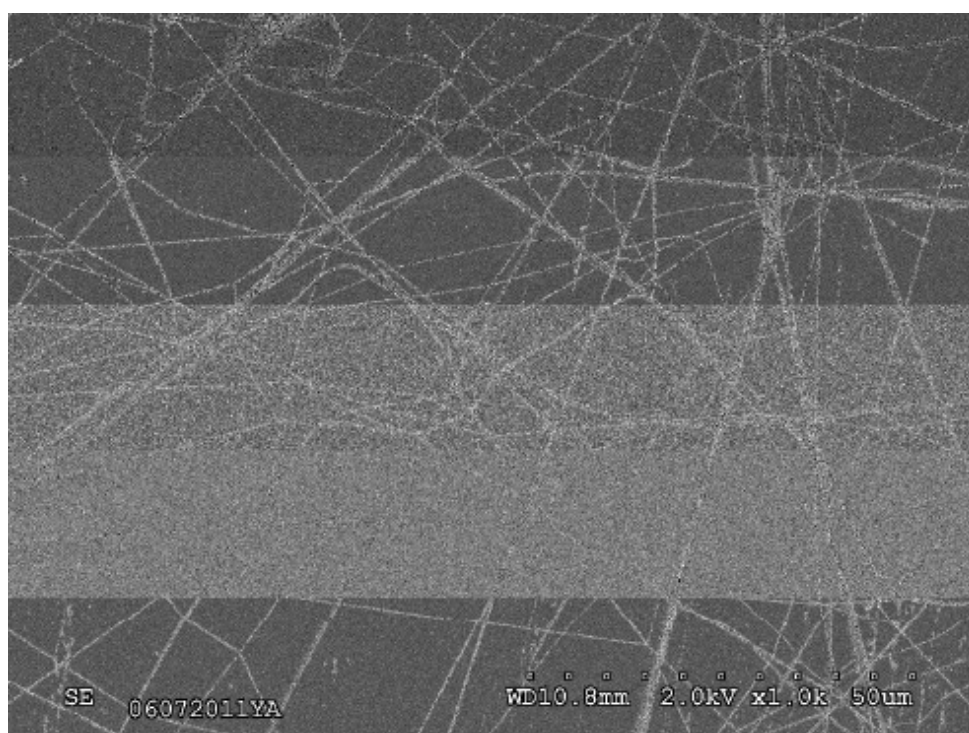


Obrázek 13: Detail trysek- Proud vycházející z ústí trysky je ve vnějším prostředí prudce ochlazen vzduchem, prostřednictvím působení smykových sil, při čemž dochází k ochlazení taveniny či odpařování rozpouštědla a tím ke vzniku vláken. Převzato z [14]

Na zařízení Cyclone L 1000M (nově Fiberlab L 1000), byly zvlákňovány tři polymery. Nylon 6 (PA6), polyvinylidenfluorid (PVDF) a polypropylen (PP). PA6 a PVDF byly zvlákňovány ve formě roztoku. Pro PA6 bylo použito jako rozpouštědlo kyselina mravenčí, o výsledné koncentraci roztoku 20hm%. PVDF bylo rozpuštěno v roztoku dimethylacidamidu a acetonu (1:1), o výsledné koncentraci 13,5hm%. Stejný polymerní roztok polyvinylidenfluoridu byl použit v článku [15], který bude blíže představen v textu dále. Zvlákňování probíhalo 60 s při 7000 ot/min. Výsledkem byla vlákna na obr. č. 14 a 15, u PA6 o střední hodnotě průměrů 165 ± 55 nm a u PVDF 200 ± 86 nm.

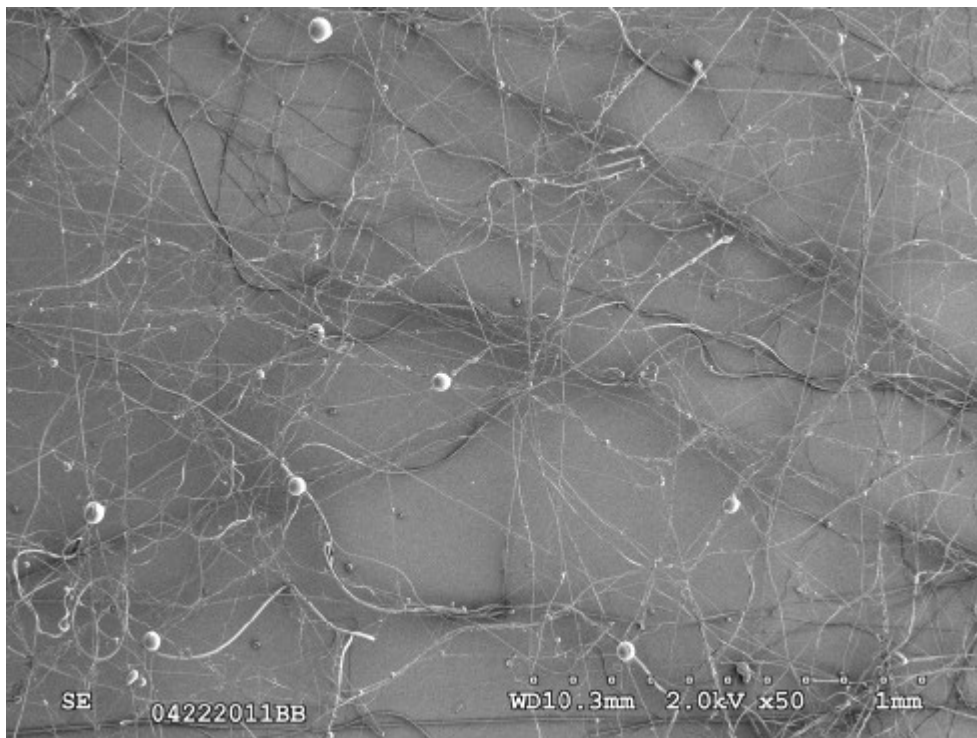


Obrázek 14: Vlákna PA6 po 60s při 7000ot/min na Fiberlab L – 1000. Převzato z [13]



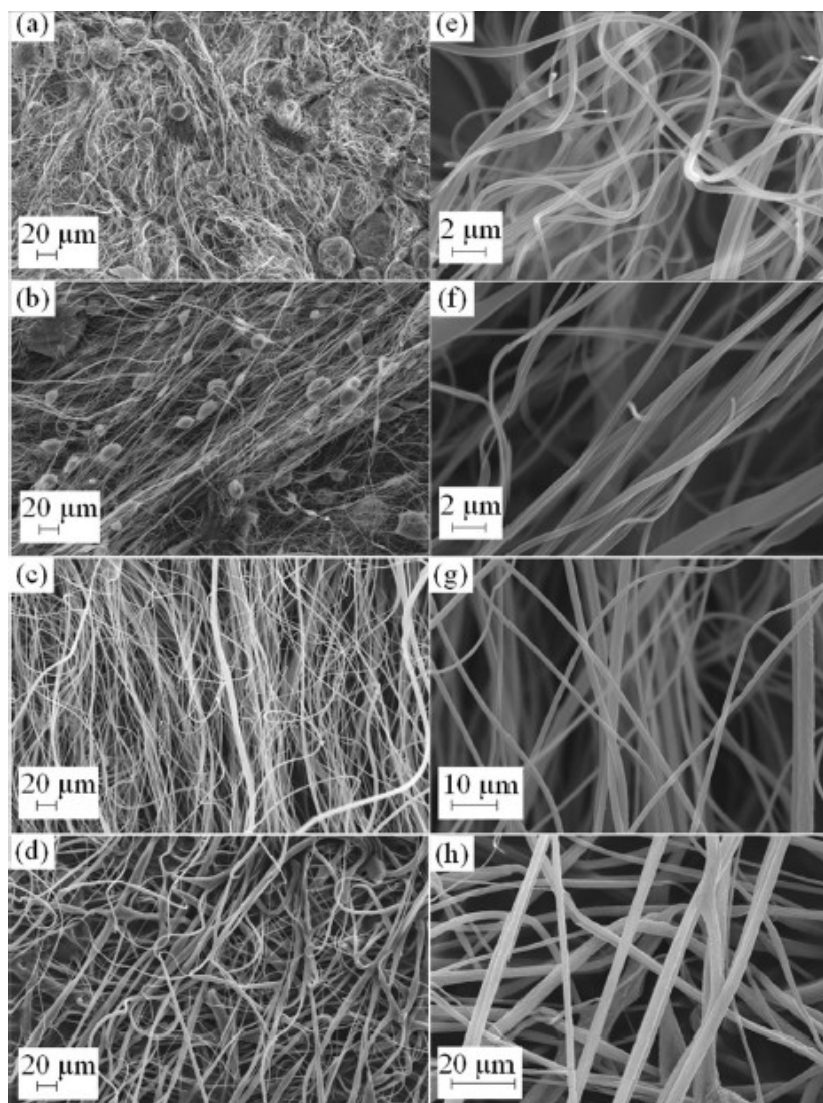
Obrázek 15: Vlákna PVDF po 60s při 7000ot/min na Fiberlab L – 1000. Převzato z [13]

Polypropylen byl jako jediný zvlákňován z taveniny a to při teplotě 225 °C. Oproti předchozím polymerům byl zvlákňovací cyklus u polypropyleny zkrácen na polovinu času a to na 30s při 12000 ot/min. Vlákná dosahovala střední hodnoty průměrů 372 ± 238 nm. Snímek vláken je na obr. c. 16 [13].



Obrázek 16: Vlákná PP po 30s při 12000ot/min na Fiberlab L – 1000. Převzato z [13]

Autoři článku [15] chtěli prokázat závislost koncentrace polymerního roztoku na průměru výsledných vláken. K tomu účelu byl použit polymerní roztok polyvinylidenfluoridu (PVDF), který byl zvlákňován ve třech různých koncentracích a to 18 hm%, 21,5 hm% a 25 hm%. Použité rozpouštědlo i strojní zařízení byly totožné jako ve článku [13]. S rostoucí koncentrací se průměr výsledných vláken zvyšoval, konkrétně u koncentrace 25hm% byly průměry vláken 3 krát větší než 18hm% koncentrace, ovšem nežádoucí korálkový efekt vymizel. Bylo zjištěno, že i když byly použity různé rychlosti otáčení, nebyly pozorovány žádné výrazné změny ve výsledné struktuře vláken, viz obr. č. 17.



Obrázek 17: Odstředivě zvlákněná vlákna PVDF: (a) 18 hm% při 4000 ot/min, (b) 18 hm% při 8000 ot/min (c) 25hm% při 4000 ot/min, (d) 25 hm% při 8000 ot/min, (e) – (h) stejné obrázky jen ve větším zvětšení. Převzato z [15]

Stejné strojní zařízení bylo použito i v článku [16], zvlákněvaným polymerem byl polykaprolakton (PLC). Jedná se o biodegradabilní polyester s širokým uplatněním v průmyslu i biomedicíně. Pro tento experiment byl použit polykaprolakton od firmy Sigma-Aldrich o molekulové hmotnosti $M_n \sim 60,000$ g/mol. Jako rozpouštědlo byl použit dichlormethan. Uzavřené lahvičky se míchaly magnetickým míchadlem po dobu 20 – 25 minut. Koncentrace roztoku byla 16hm%. V průběhu

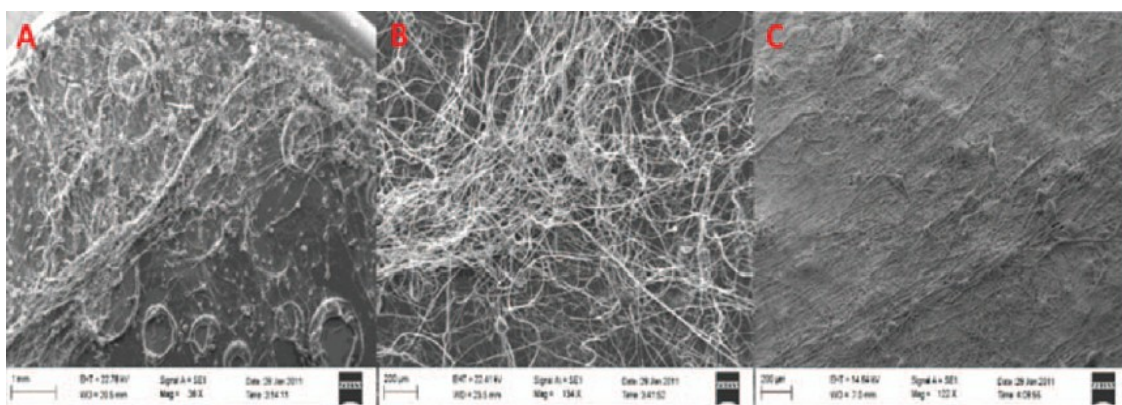
zvlákňování se hodnota počtu otáček za minutu pohybovala v rozmezí od 3000 – 9000.

Ukázala se jistá závislost mezi rychlostí otáček a výsledným průměrem vláken viz tabulka č. 1. S rostoucím počtem otáček se odchylka průměrů vláken zmenšovala, obecně to může znamenat celkové zmenšení průměrů vláken.

Vzorek	Střední hodnota průměru (nm)	Směrodatná odchylka (nm)
16%-3000	264	±125
16%-6000	326	±112
16%-9000	220	±98

Tabulka 1: Závislost počtu otáček na průměru vláken. Převzato z [16]

Dále je patrné, že při nižších otáčkách je korálkový efekt (viz obr. č. 18), daleko intenzivnější, než je tomu u vyšších otáček [16].



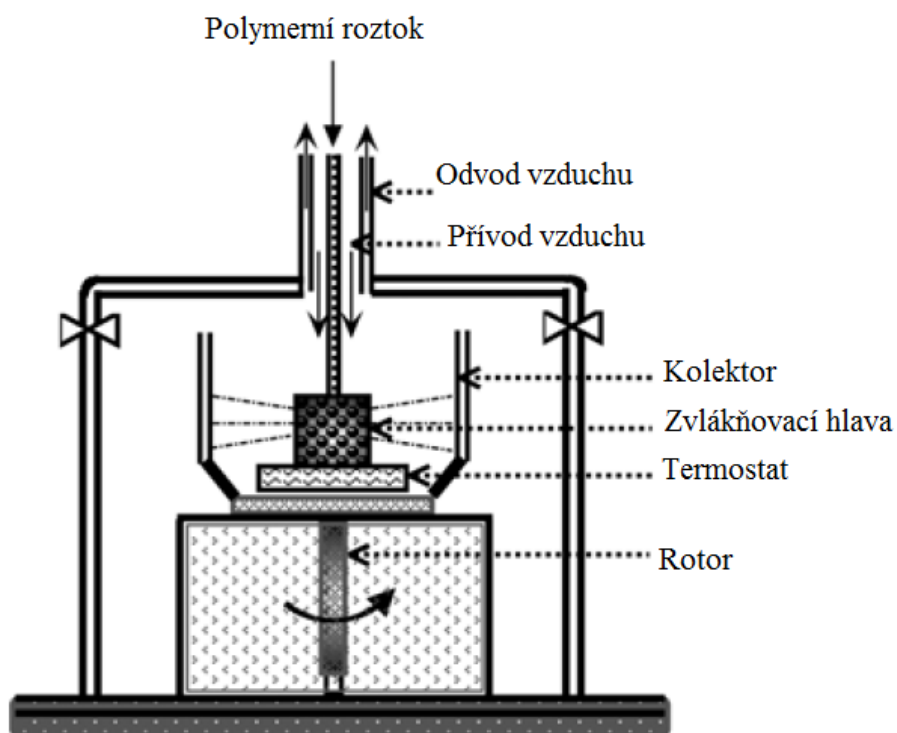
Obrázek 18: Korálkový efekt na vláknech PCL zvlákňovaných odstředivě pomocí Fiberlab L – 1000 při změně rychlosti otáčení A) 3000 ot/min, B) 6000 ot/min, C) 9000 ot/min. Převzato z [16]

Prokázána byla také závislost na čase zvlákňování. V kratších časových intervalech (5 s) jsou průměry vláken větší, v rozmezí přibližně 2000nm, zatímco vlákna, odebraná v delším časovém intervalu (30 s), mají průměry mnohem nižší, přibližně 350nm. Dalo by se říci, že s rostoucí dobou zvlákňování se hodnota středního průměru snižovala a s ní také směrodatná odchylka viz tabulka č. 2 .

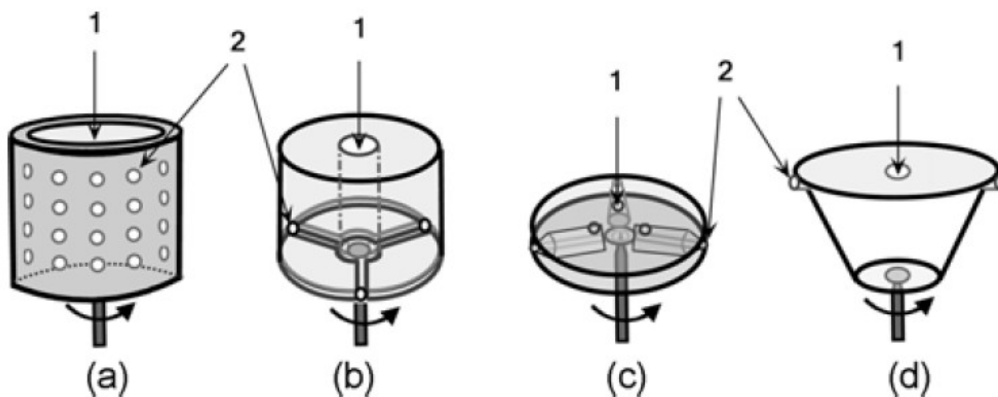
doba zvlákňování [s]	střední hodnota průměru[nm]	směrodatná odchylka [nm]
16%-5	2105,2	±1004,3
16%-10	1238,7	±895,3
16%-15	508,7	±255,6
16%-30	326	±112,0

Tabulka 2: Závislost doby zvlákňování na průměru vláken. Převzato z [16]

Následující zařízení z “Petru Poniho” institutu makromolekulární chemie v Rumunsku, je další obdobou zařízení pro odstředivé zvlákňování. K bližšímu představení tohoto přístroje bude použit článek [17]. V tomto případě se jedná o velmi jednoduché zařízení pro odstředivé zvlákňování (viz obr. c. 19), kde je mimo odstředivých sil využíván také proud vzduchu, který může být podle potřeby ohříván nebo naopak ochlazován. Rychlost proudícího vzduchu může dosahovat rychlostí až 30 l/s. Autoři článku [17] uvádí možnost zvlákňování více polymerních roztoků najednou a to díky měnitelné zvlákňovací hlavě. Druhy zvlákňovacích hlav pro toto zařízení jsou zobrazeny na obr.č. 20

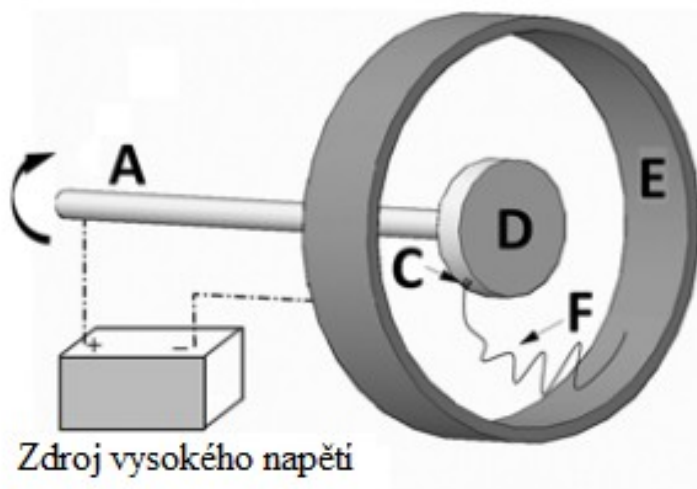


Obrázek 19: Schéma pro odstředivé zvlákňování s proudem vzduchu.
Převzato z [17]

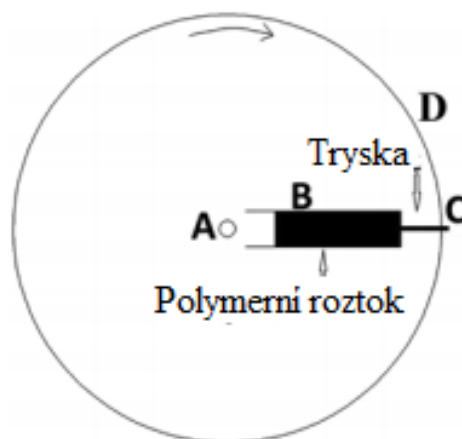


Obrázek 20: Typy zvlákňovacích hlav 1-přívod polymer, 2- zvlákňovací otvor.
(a) válcová hlava s více tryskami, (b) válcová hlava s propojenými tryskami, (c) válcová hlava s dvěma samostatnými tryskami pro dva různé polymerní roztoky, (d) kuželová hlava s radiálním radiálními tryskami. Převzato z [17]

Dalším druhem zvlákňování, které využívá odstředivých sil v kombinaci se silami elektrostatickými, je elektro - odstředivé zvlákňování (elektrocentrifugal spinning). Zařízení pro toto zvlákňování bylo vyvinuto na Isfahan University of Technology. Na obr. č. 21 a 22 je schématicky zobrazeno zařízení pro elektro-odstředivé zvlákňování.



Obrázek 21: Schéma zařízení pro elektro – odstředivé zvlákňování. A) osa otáčení polymerního zásobníku, C) tryska tvořená jehlou, D) rotující váleček obsahující zvlákňovaný roztok či taveninu, E) kolektor, F) vznikající vlákno. Převzato z [18]

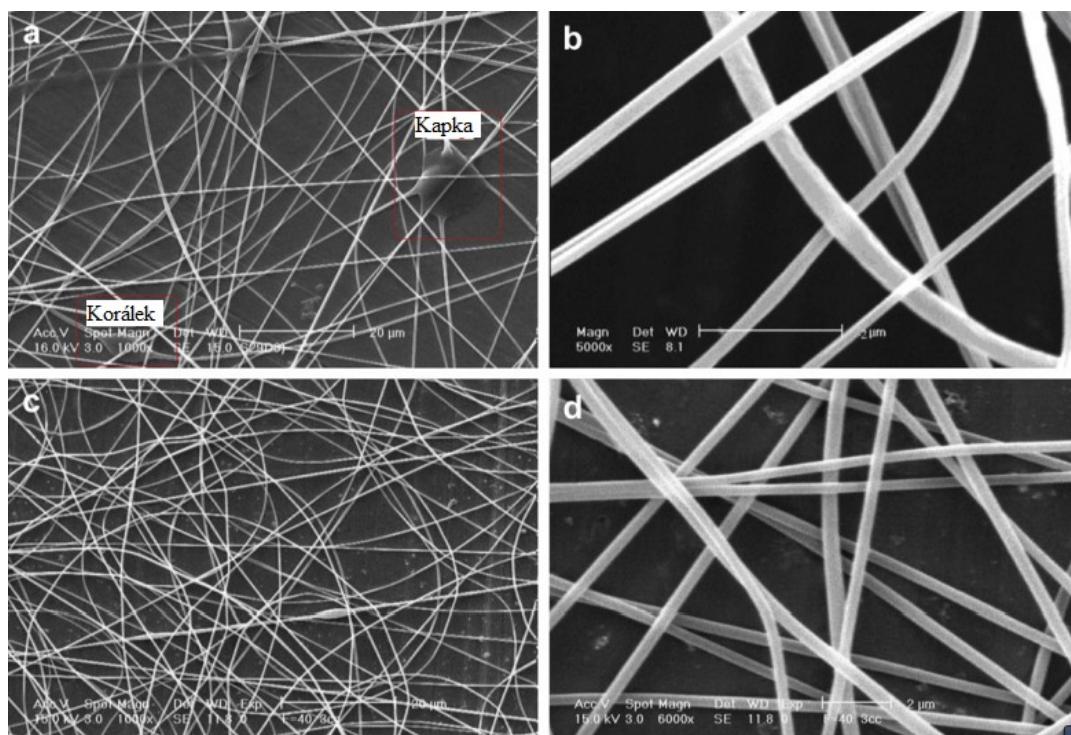


Obrázek 22: Detail rotujícího válečku. A) osa otáčení, B) zásobník polymerního roztoku či taveniny, C) tryska. Převzato z [19]

Z obr. č. 21 je zřejmé, že kolektor je nabíjen záporně, zatímco rotující váleček je nabíjen kladně. V rotujícím válečku je obsažen také zásobník polymerního roztoku, či taveniny a tryska tvořená jehlou. Zařízení je uzpůsobeno k tvorbě vláken elektrostaticky, odstředivě, ale i kombinaci elektrostatických a odstředivých sil. Ve všech případech jsou vlákna zachytávána na kolektoru.

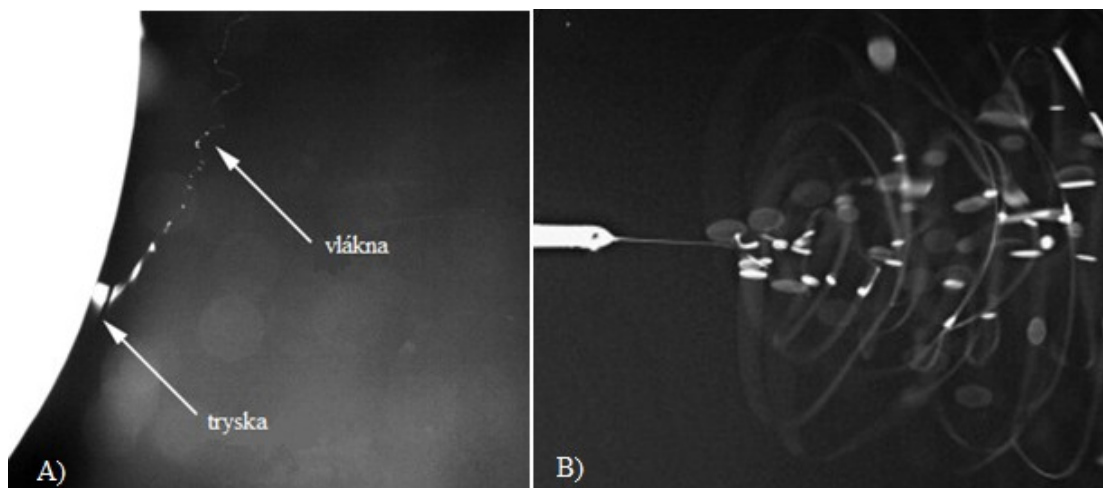
Autoři toho zařízení provedli v článku [18] porovnání jednotlivých metod zvlákňování. Pro tento experiment byl použit jako polymer polyakrylonitril (PAN) o $M_n \sim 70,000$ g/mol a jako rozpouštědlo dimethyl formamid (DMF). Roztok byl připraven o výsledné koncentraci 15 hm%. Takto připravený roztok byl zvlákňován jak elektrostaticky, tak elektro - odstředivě. Z experimentu vyplývají výhody elektro - odstředivého zvlákňování, kterou je možnost zvlákňování roztoků s extrémně nízkou viskozitou. Také vlákna vzniklá touto metodou jsou mnohem uspořádanější než při klasickém elektrostatickém zvlákňování, a to právě díky působení odstředivých sil. Vlivem elektrostatických sil jsou průměry

vláken rovnoměrnější než u samotného odstředivého zvlákňování (viz obr. č. 23).



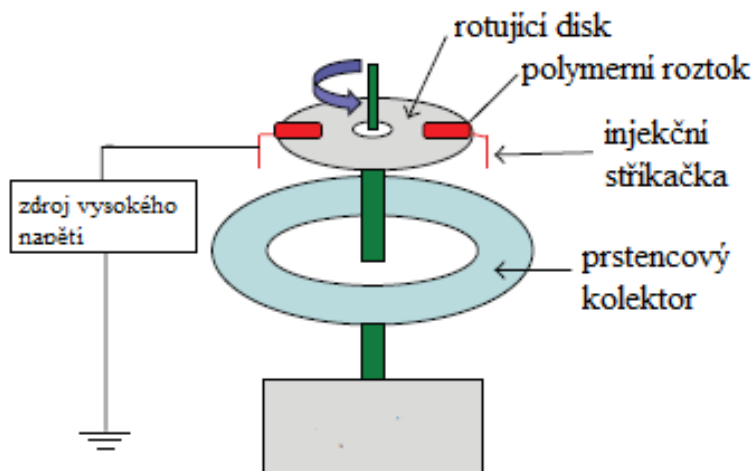
Obrázek 23: SEM snímky vláken polymerního roztoku 15hm% polyakrilonitrilu; a) nanovlákná s defekty vytvořenými při odstředivém zvlákňování, b) ukázka nestejnoměrnosti vláken vzniklých odstředivým zvlákňováním, c) nanovlákná produkovaná elektroodstředivým zvlákňováním při 10kV, d) stejnoměrná vlákná vzniklá elektro-odstředivým zvlákňováním převzato z [18]

Při elektrostatickém zvlákňování docházelo k tvorbě Taylorova kužele, u elektro-odstředivého zvlákňování tento jev nebyl pozorován (viz obr. č. 24). Dále bylo dokázáno snižování rozměrů vláken a výskytu kapiček u elektro-odstředivého zvlákňování, k čemuž dochází díky působení elektrostatických sil.



Obrázek 24: A) elektro-odstředivé zvlákňování 15hm% PAN v DMF, B) elektrostatické zvlákňování 15hm% PAN v DMF převzato z [18]

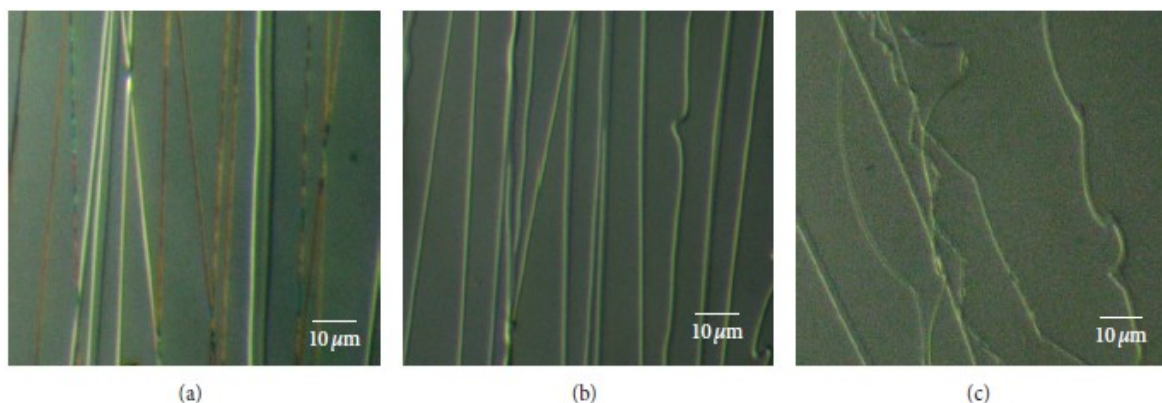
Stejně kombinace sil, a to elektrostatické a odstředivé síly, bylo využito u zařízení v článku [20]. Schéma toho zařízení je na obr.č. 25



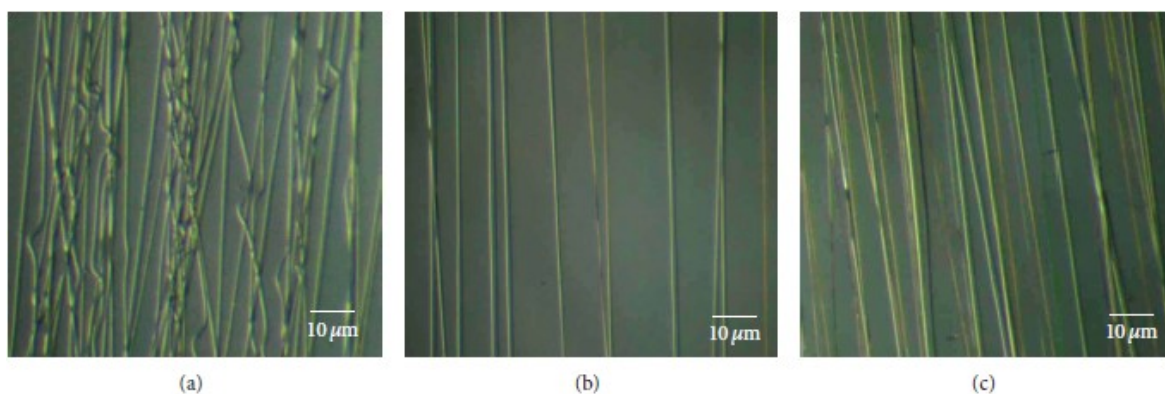
Obrázek 25: Schéma zařízení pro elektro - odstředivé zvlákňování. Převzato z [20]

Autoři tohoto článku se snažili o získání co nejvíce uspořádaných vláken a to optimalizací parametrů jako je pracovní napětí, počet otáček, vzdálenost kolektoru a koncentraci polymerního roztoku. Cílem bylo získání vláken, která by mohla být využita díky své dobré vodivosti v elektronických či optických zařízeních. Pro experiment byly použity dva polymery o různých hmotnostních koncentracích, a to polystyren (PS,

$M_w \sim 250,000$, firma Acros Organics) a polyvinylpyrolidon (PVP, $M_w \sim 1,300,000$, firma Sigma Aldrich) rozpuštěny v etanolu. V experimentu byly měněny pracovní podmínky elektro - odstředivého zvlákňování a výsledky byly vyhodnoceny na základě snímků z elektronového a optického mikroskopu. Závislost napětí na uspořádanosti výsledných vláken můžeme vidět na obr. č. 26 . Uspořádanost vláken byla také ovlivňována rychlostí otáček. Tuto závislost můžeme pozorovat na obr. č. 27.



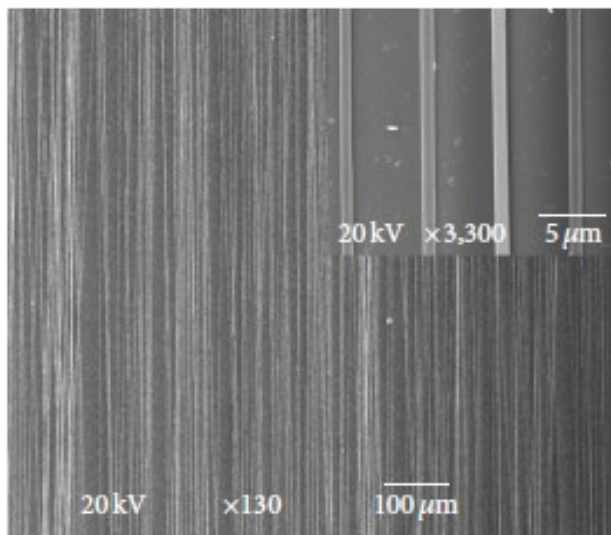
Obrázek 26: Snímky z optického mikroskopu elektro - odstředivě zvlákněných PVP vláken při rychlosti otáčení 420 ot/min, vzdálenosti kolektoru 3 cm a napětí (a) 4,0 kV, (b) 6,0 kV, (c) 8,0 kV. Převzato z [20]



Obrázek 27: Snímky z optického mikroskopu elektro - odstředivě zvlákněných PVP vláken při napětí 6,2 kV, vzdálenosti kolektoru 3 cm a počtu otáček (a) 360 ot/min , (b) 420 ot/min, (c) 540 ot/min. Převzato z [20]

V článku [20] byly nalezeny ideální podmínky pro tvorbu urovnaných vláken pomocí elektro - odstředivého zvlákňování. Za tyto

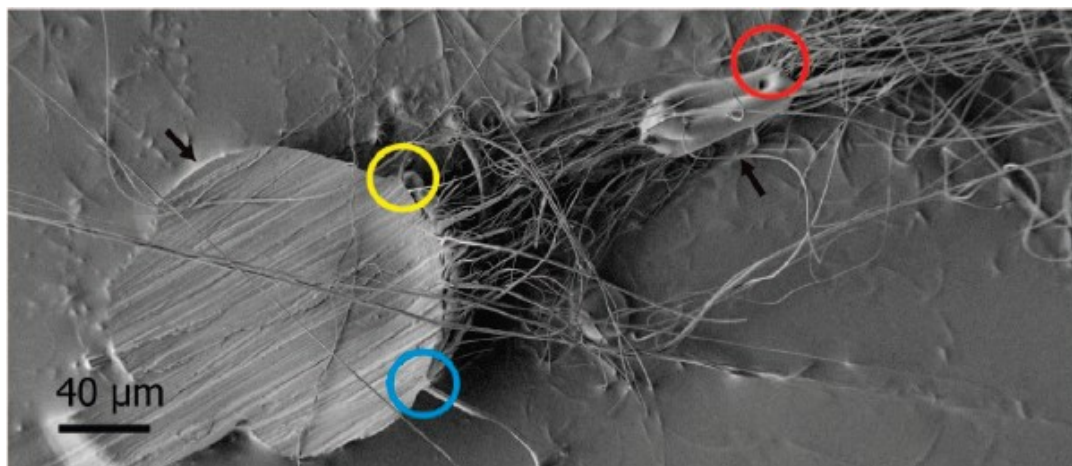
ideální podmínky bylo považováno napětí o velikosti 2,8 – 6,0 kV, počtem otáček 360 – 540 ot/min a vzdáleností kolektoru 2 – 4 cm. Za těchto podmínek bylo dosaženo přibližně 97% míry urovnanosti, viz. obr. č. 28



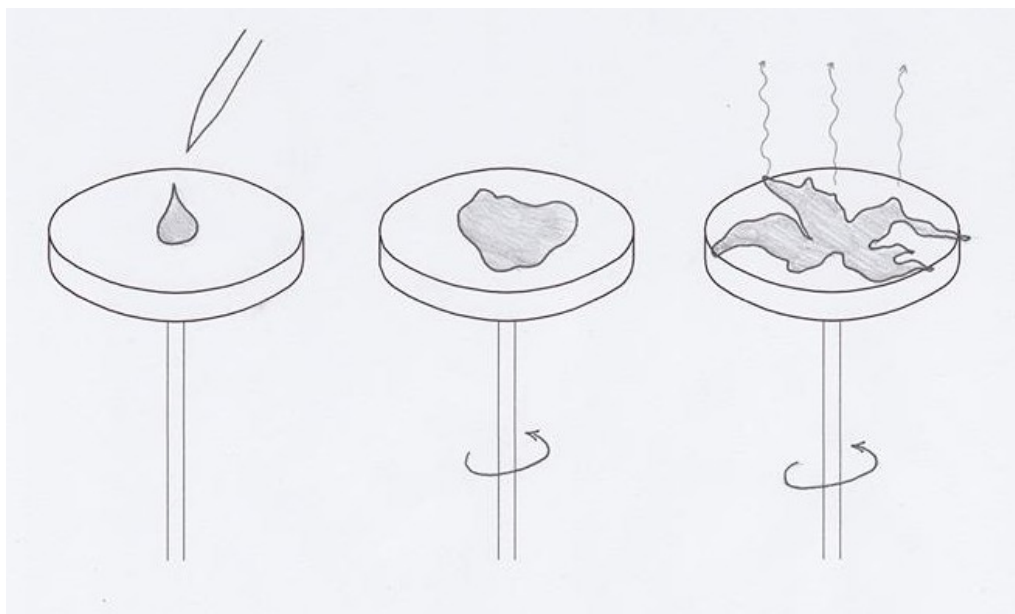
Obrázek 28: Snímky z elektronového mikroskopu elektro – odstředivě zvlákněných PS vláken, při rychlosti otáček 420 ot/min, napětí 3,0 kV a vzdálenosti kolektoru 2,5 cm. Převzato z [20]

Doposud byly v práci představovány publikace týkající se odstředivého zvláknování z jehly a jeho různých obměnách. Nyní bude představeno bezjehlové zařízení z Max Plankova institutu ve Stuttgartu. Jedná se o velmi jednoduché zařízení, které tvoří pouze rotující váleček. Na váleček je dávkován polymerní roztok, z kterého vzniká vlivem rotace na válečku tenký film. Ten se nepravidelně rozšiřuje k okraji válečku, odkud vychází spousta okrajových nestabilit (fingers - prstů), viz obr. č. 29 a 30. Při dalším dodání polymerního roztoku dochází k jeho roztékání právě do těchto „polymerních prstů“, viz obr. č. 31. A odtud vlivem rotace dochází ke vzniku vláken. V článku [21] byl odstředivě zvláknován polymerní roztok polymethylmetakrylátu (PMMA). Jako rozpouštědlo byl použit chlorbenzen. Výsledná koncentrace polymerního roztoku byla 5hm%. Polymerní roztok byl dávkován po 2 ml při rychlostech 3000 ot/min a 8000 ot/min. V článku je předvedena závislost mezi minimální rychlostí zvláknovací hlavice pro zvláknování a viskozitou. Uvádí se, že minimální rychlost pro zvláknování roste s klesající viskozitou. Naopak nebyla

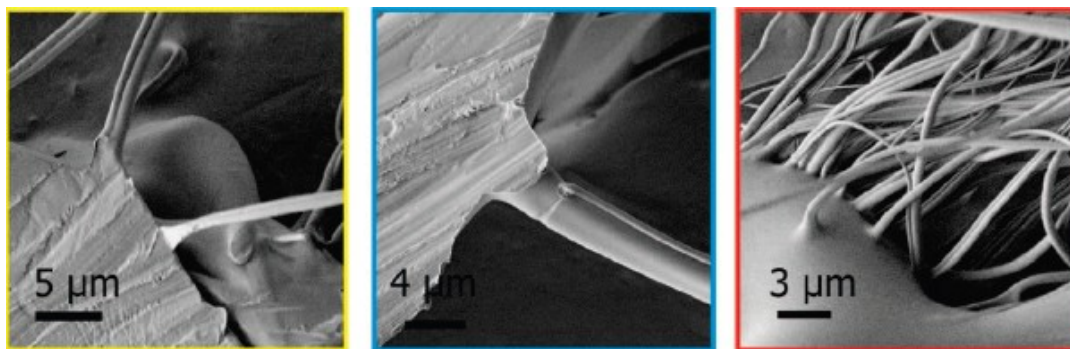
pozorována závislost mezi průměrem vláken a koncentrací či molekulovou hmotností polymethylmetakrylátu. Na snímku z elektronového mikroskopu (obr.č. 32) se průměry vláken pohybovaly v rozmezí 25nm až 5 μ m [21]



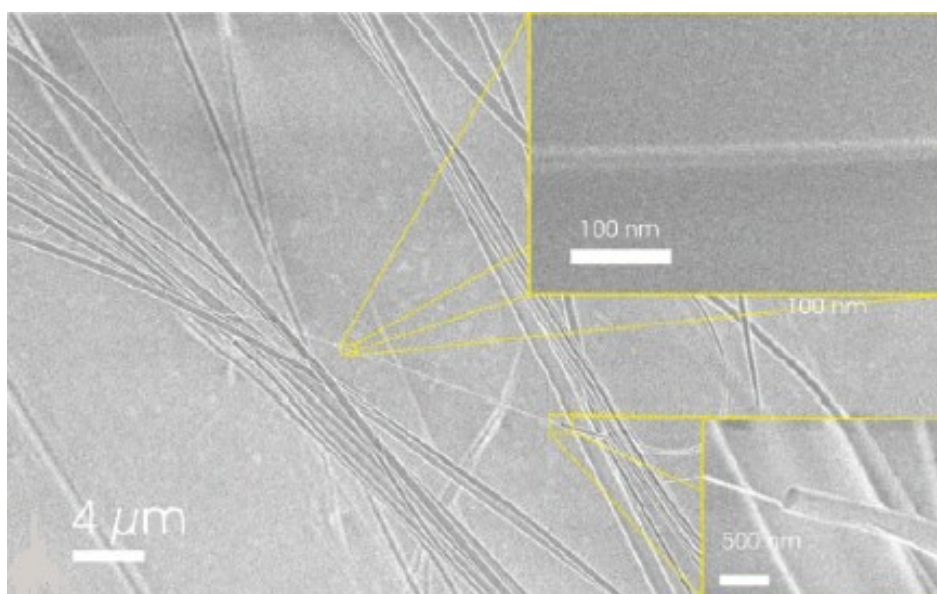
Obrázek 29: Detailní snímek tenkého filmu utvořeného na rotujícím válečku. Na obrázku si lze všimnout, že na vnější hraně z válečku vystupují tzv. prsty (fingers) označené modrým a žlutým kolečkem. Převzato z [21]



Obrázek 30: Schématické znázornění vzniku okrajových nestabilit



Obrázek 31: Jednotlivé oblasti při odstředivém zvlákňování bez použití trysek – žlutá a modrá část ukazuje tvorbu vláken z takzvaných „polymerních prstů“ (fingers), červená část ukazuje kapku, která je spojena s řádově stovkami vláken. Převzato z [21]



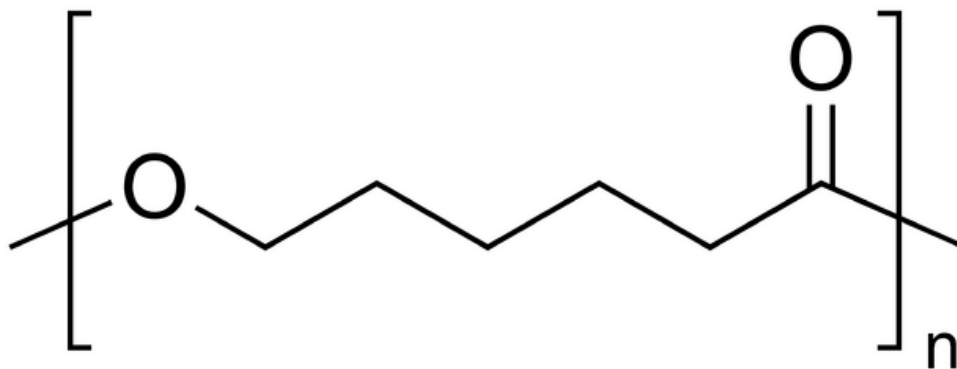
Obrázek 32: Ukázka vláken, která byla zvlákňována pomocí odstředivého zvlákňování bez trysek. Nejnižší hodnota průměru byla 25nm. Převzato z [21]

3 Experimentální část

Experimentální část práce popisuje přípravu polymerních roztoků, u kterých byla měněna molekulová hmotnost polymeru a výsledná koncentrace polymerního roztoku, a jejich následné odstředivé zvlákňování.

3.1 Polymerní roztoky

Pro experiment byl vybrán polymer Polykaprolaton (PCL). Strukturní vzorec polykaprolaktonu je na obrázku č. 33. Polykaprolakton se řadí mezi významné zástupce syntetických alifatických polyesterů.



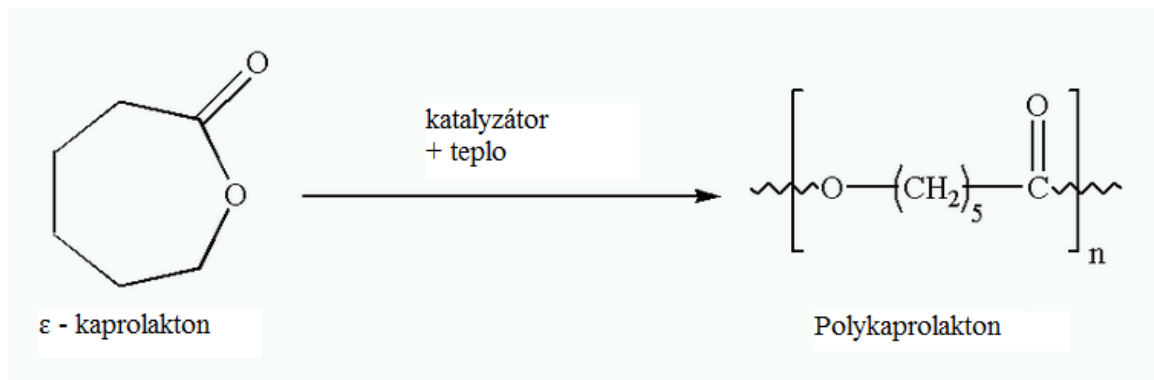
Obrázek 33: strukturní vzorec polykaprolaktonu

Běžně je připravován katalytickou polymerizací s otevřením kruhu ϵ - kaprolaktonu viz obr. č. 34 [22]. Mezi základní vlastnosti polykaprolaktonu patří biologická odbouratelnost (biodegradabilita), voděodolnost, semikrystalicita, nízká teplota tání $T_t \sim 60^\circ\text{C}$ a nízká teplota skelného přechodu $T_s \sim -60^\circ\text{C}$. Polykaprolakton degraduje hydrolýzou esterových vazeb za fyziologických podmínek (jako je tomu v lidském těle), proto je hojně využíván v biomedicíně jako nosiče léčiv, scaffoldy a jiné. V průmyslu se používá na výrobu lehce rozložitelných obalových materiálů. Dodán byl ve formě bílých granulek ($\sim 3\text{ mm}$) od firmy Sigma – Aldrich [23]. Použit byl polykaprolakton o třech různých molekulových hmotnostech, a to $M_n \sim 10\,000$, $M_n \sim 45\,000$ a $M_n \sim 80\,000$. Ze všech typů PCL byly namíchány

roztoky o různých hmotnostních koncentracích, viz tab. č. 3. Celkem bylo vytvořeno 13 polymerních roztoků, které byly namíchány v množství 10g. Jako rozpouštědlo byla zvolena směs chloroformu s etanolem v hmotnostním poměru 9:1. Pro lepší rozpuštění polymeru v rozpouštědle byla použita třepačka.

	Množství PCL [g]	Množství rozpouštědla [g]
5 hm. %	0,5	9,5
10 hm. %	1	9
15 hm. %	1,5	8,5
20 hm. %	2	8
30 hm. %	3	7
40 hm. %	4	6

Tabulka 3: Příprava roztoků PCL v rozpouštědle



Obrázek 34: Schéma vzniku polykaprolaktonu

3.2 Použité metody

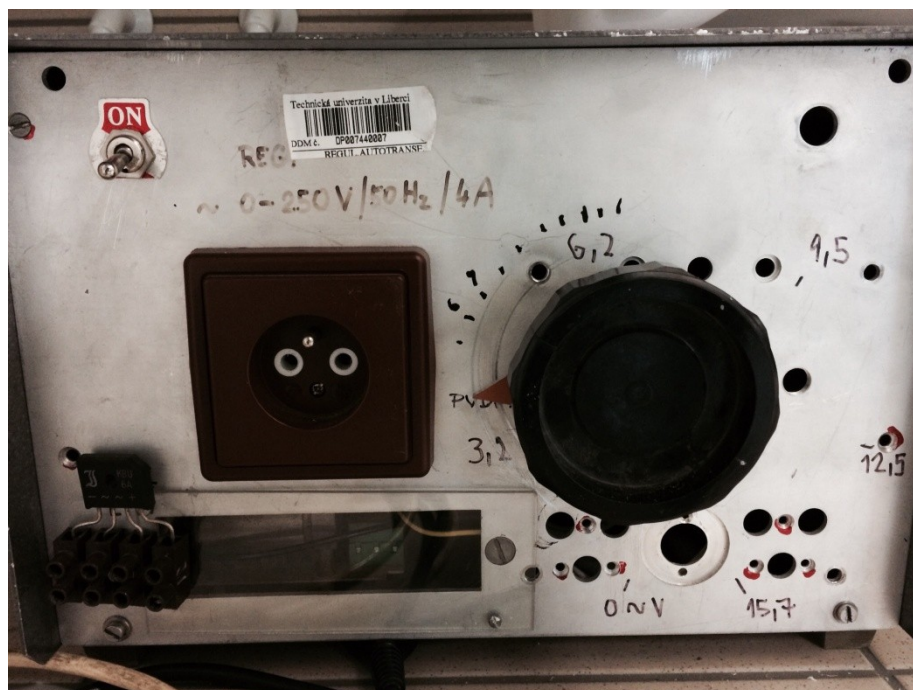
3.2.1. Odstředivé zvlákňování

Na obr. č. 35 je zobrazeno laboratorní zařízení pro odstředivé zvlákňování. Jedná se o velmi jednoduché variabilní přenosné zařízení.



Obrázek 35: Laboratorní zařízení pro odstředivé zvlákňování

Toto zařízení, je složeno z rotujícího disku o průměru $d = 37,78$ mm. Disk je upevněn do sklíčidla vrtačky. Celé zařízení je poháněno elektromotorem, ten umožňuje libovolné nastavení otáček, čímž dochází i ke změně obvodové rychlosti disku. Elektromotor je opatřen regulátorem otáček viz obr. č. 36, který slouží k upravování otáček disku. Experimentálně byly zjištěny otáčky a z nich pak vypočítány obvodové rychlosti disku v m/s, viz tabulka č. 4.



Obrázek 36: Regulátor otáček u laboratorního zařízení pro odstředivé zvlákňování

Celé zařízení dobře vyhovuje prvotním experimentům díky své jednoduchosti a variabilitě. Výhodou je i to, že je lehce přemístitelné, pro naše účely bylo zařízení pro odstředivé zvlákňování umístěno v digestoři. Samotný polymerní roztok je u laboratorního zařízení dávkován na disk ručně. Dávkování může být prováděno pomocí injekční stříkačky, kapátka anebo skleněné tyčinky v závislosti na viskozitě zvlákňovaného polymerního roztoku. Injekční stříkačku a kapátko je možné použít pouze u polymerních roztoků s nižší viskozitou. Detailní snímek disku můžeme vidět na obrázku č. 37.



Obrázek 37: Detail disku zařízení pro odstředivé zvlákňování

Zvlákňování probíhá tak, že je roztok „nakapáván“ na rotující disk přibližně z výšky 30 cm. Po dopadu kapek polymerního roztoku na rotující disk se začínají tvořit vlákna, k celému procesu dochází vlivem rotace a dalších fyzikálních sil. Během zvlákňování je v zařízení umístěn buben (viz obr. č. 38), který slouží jako zábrana, díky němu nedochází k rozstříkování polymerního roztoku, víření vláken do prostoru a zároveň jej lze použít i jako kolektor pro sběr vláken.



Obrázek 38: Buben pro zachytávání vláken při odstředivém zvlákňování

Pokud je ovšem zvlákňován polymerní roztok s vyšší koncentrací mohou vlákna dopadat na podložku vlivem působení gravitace. Na podložce jsou umístěny čtyři tyčky ve vodorovné poloze, které složí jako kolektor pro tyto vlákna (viz obr. č. 39)



Obr. č. 39 Detailní snímek vodorovně umístěných kolektorů na zařízení pro odstředivé zvlákňování

Při experimentech na laboratorním zařízení bylo využito třech různých rychlostí otáčení, a to $n_1 = 6146$ ot/min, $n_2 = 11240$ a $n_3 = 20144$. Podle vzorce pro výpočet obvodové rychlosti $v = ((\pi \cdot d \cdot n) / 60)$ odpovídají nastavené otáčky rychlosti přibližně $v_1 = 12$ m/s, $v_2 = 22$ m/s, $v_3 = 40$ m/s. V průběhu experimentu se tyto tři rychlosti střídaly, u všech polymerních roztoků o všech koncentracích.

n (otáčky) [ot/min]	v (ob.rych.) [m/s]
2686	5,313
5814	11,5
6146	12,157
11240	22,234
12867	25,453
14921	29,516
17199	34,022
20144	39,789
22251	44,016
28573	56,52

Tabulka 4: Přepočet otáček na obvodové rychlosti

3.2.2. Obrazová analýza

K hodnocení struktury vzniklých vláken byly pořízeny snímky na rastrovacím elektronovém mikroskopu (SEM) od společnosti Tescan Model VEGA 3 S easyprobe. Pro pořízení těchto snímků musely být vzorky připevněny na terčíky oboustranně lepicí páskou, takto připravené vzorky byly pozlaceny 7 nm zlata.

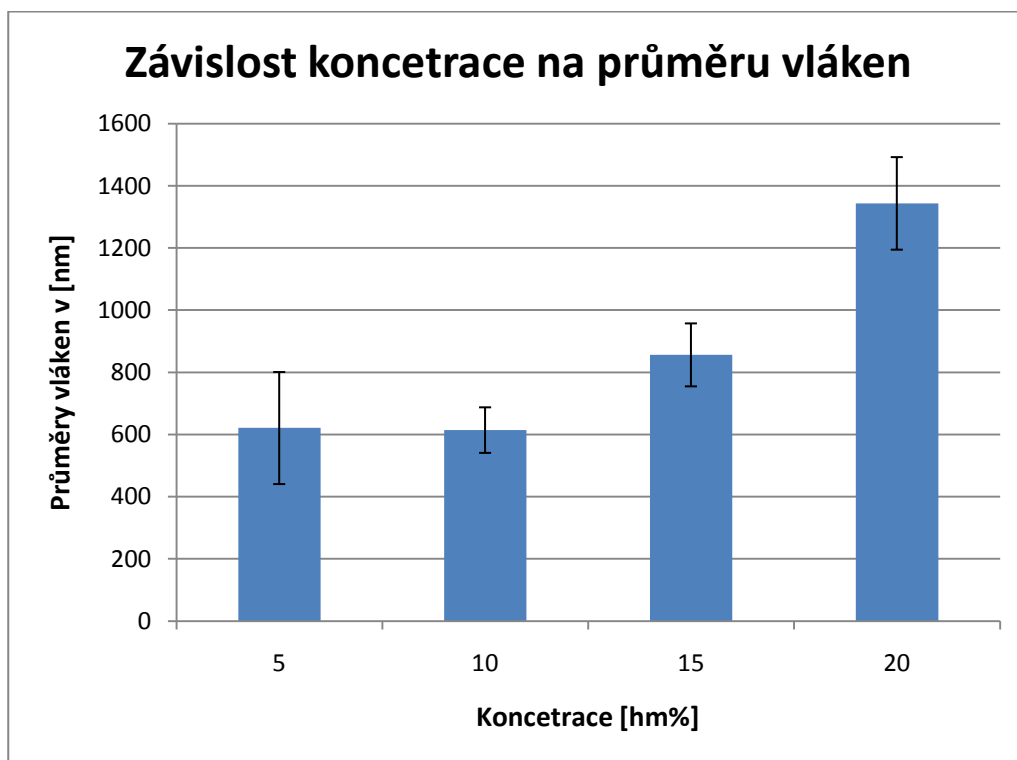
Tyto snímky byly následně použity ke zjištění orientačních průměrů vláken pomocí obrazové analýzy Lucia G 4.82 od firmy LIM, s.r.o. (Laboratory Imaging Praha). U každého typu vyrobených vláken bylo provedeno 100 měření, která byla poté statisticky vyhodnocena.

3.3 Výsledky a diskuze

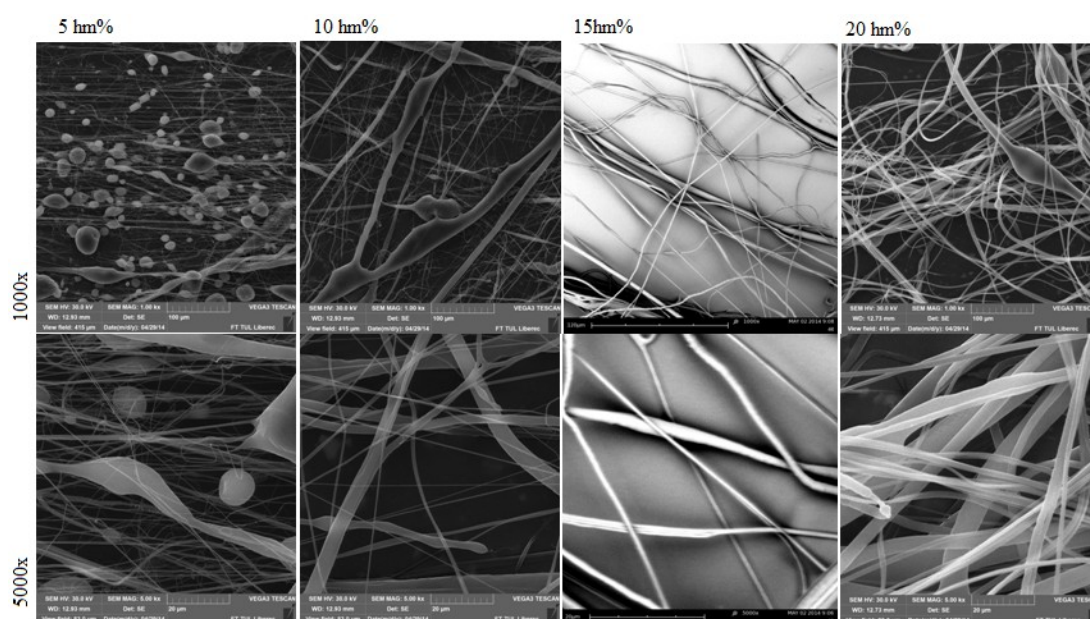
3.3.1. Průměry vláken

V experimentu byly odstředivě zvlákňovány polymerní roztoky o různých koncentracích, jak už bylo zmíněno výše. Koncentrace ovlivňovala nejen samotný proces zvlákňování, ale i výslednou podobu vláken. Obecně lze konstatovat, že u polymerního roztoku o vyšší koncentraci docházelo ke vzniku vláken s mnohem větším průměrem, než tomu bylo u roztoků s nižší koncentrací. Pro ukázkou byl vybrán vzorek o molekulové hmotnosti

80 000, zvlákněn při rychlosti 40m/s, kde byl tento jev pozorován nejvíce (viz graf. č. 1 a obr. č. 40).

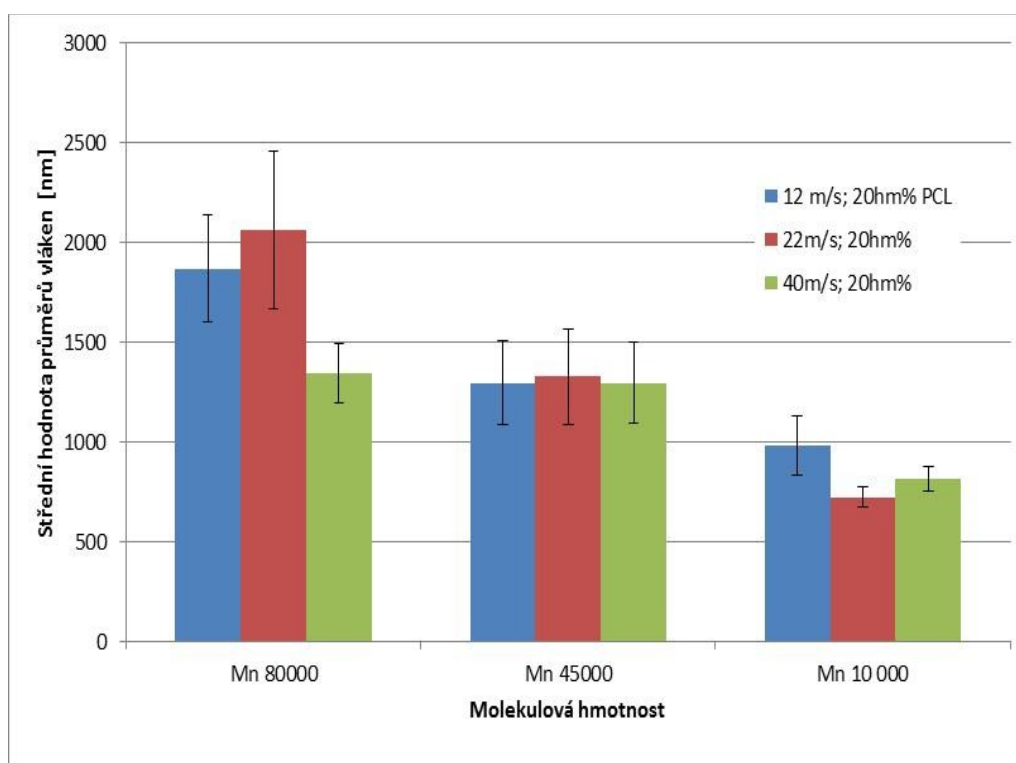


Graf 1: Závislost koncentrace použitého polymerního roztoku na střední hodnotě průměru vzniklých vláken. Odstředivě zvlákněný vzorek PCL o molekulové hmotnosti 80 000, při 40m/s



Obrázek 39: Snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu odstředivě zvlákněných vzorků PCL o molekulové hmotnosti 80 000, při 40 m/s při různých koncentracích a dvou různých zvětšeních

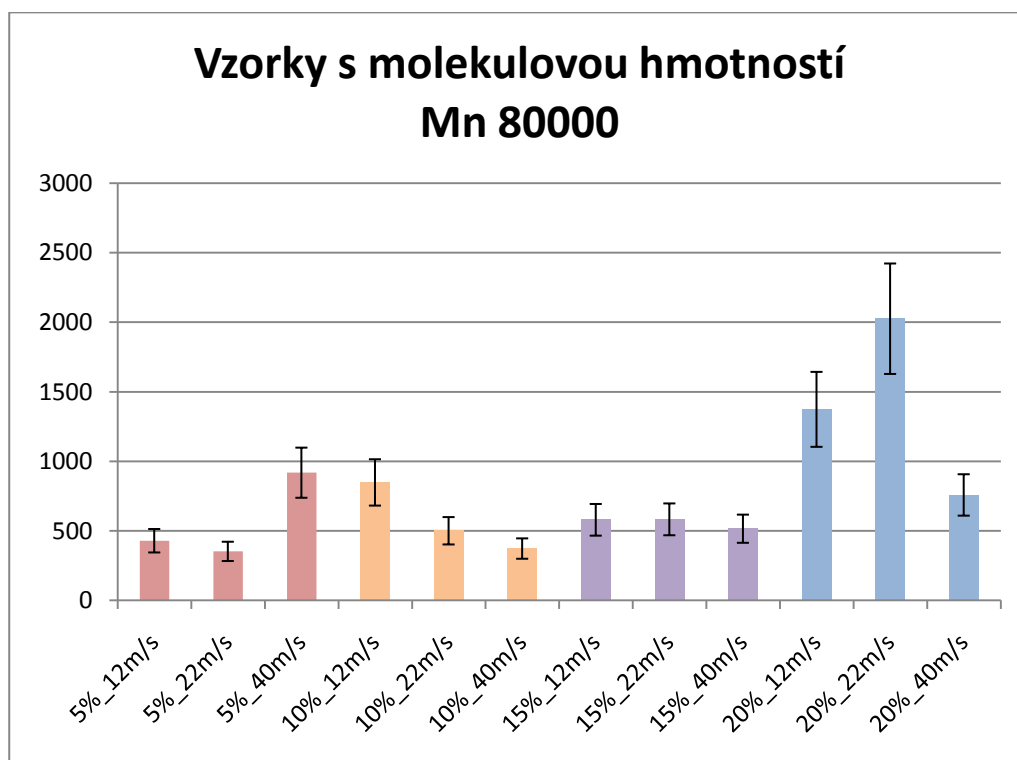
Další proměnnou při experimentu byla molekulová hmotnost zvláknovaného polymeru, která měla také vliv na průměr vzniklých vláken. U molekulové hmotnosti 80 000 vlákna dosahovala běžně průměrů nad 1000 nm, přičemž u molekulové hmotnosti 10 000 se průměry vláken pohybovaly ve stovkách nanometrů (viz graf č. 2 a tab. č. 5-7). V tabulkách č. 5-7 jsou mimo průměrných hodnot průměrů vláken uvedeny také některé statistické ukazatele jako jsou směrodatná odchylka, minimum, maximum a 95ti% interval spolehlivosti, při různých obvodových rychlostech použitých při odstředivém zvláknování.



Graf 2: Přehled výsledků měření průměrů vláken pro různé molekulové hmotnosti a různé obvodové rychlosti odstředivého zvláknování PCL

PCL o molekulové hmotnosti 80 000						
Rychlost	Roztok	\bar{x} [nm]	s [nm]	Min [nm]	Max [nm]	95% IS
12 m/s	5%	707	430	97	2578	84
	10%	1077	849	193	5508	166
	15%	951	580	193	2899	114
	20%	1869	1374	478	9132	269
22 m/s	5%	522	354	193	3051	69
	10%	764	502	193	4213	98
	15%	975	584	166	3533	114
	20%	2064	2026	398	12014	397
40 m/s	5%	621	919	137	9074	180
	10%	615	374	193	2767	73
	15%	857	517	211	3095	101
	20%	1344	759	193	4988	149

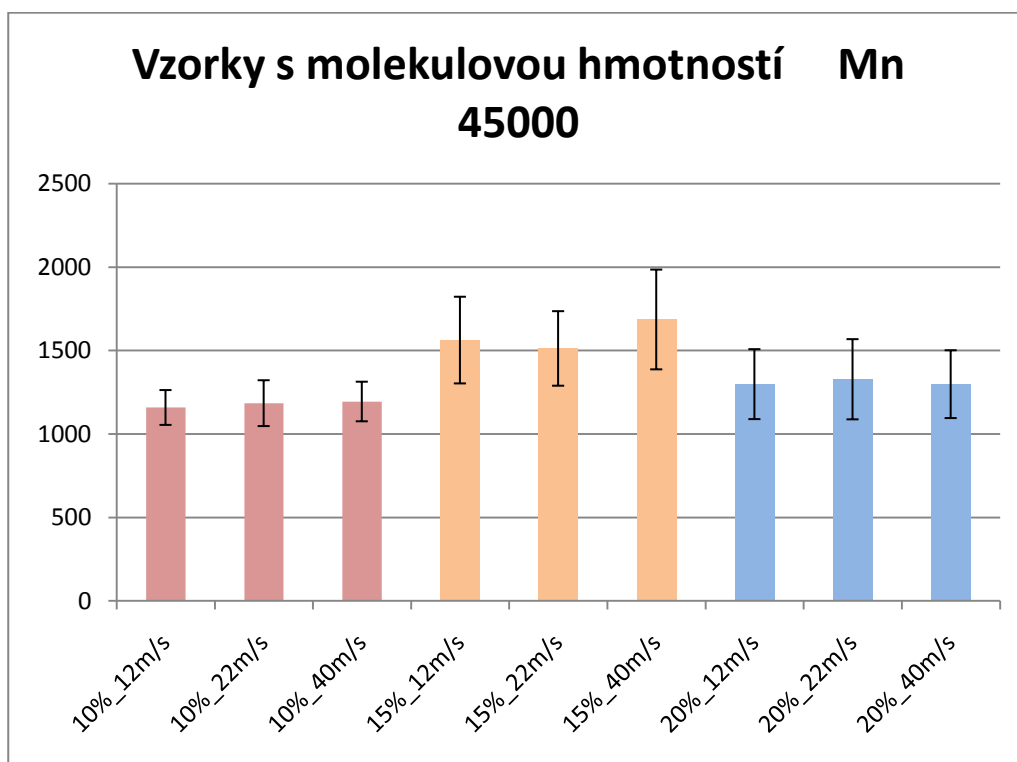
Tabulka 5: Průměry vláken. Odstředivě zvlákněná vlákna PCL o molekulové hmotnosti 80 000 při různých obvodových rychlostech



Graf 3: Přehled průměrů vláken odstředivě zvlákněného PCL o molekulové hmotnosti 80 000 při různých obvodových rychlostech i koncentracích

PCL o molekulové hmotnosti 45 000						
Rychlost	Roztok	\bar{x} [nm]	s [nm]	Min [nm]	Max [nm]	95% IS
12 m/s	10%	1159	532	190	2763	104
	15%	1562	1324	190	5681	260
	20%	1298	1069	190	9235	209
22 m/s	10%	1185	701	134	3590	137
	15%	1512	1139	167	6896	223
	20%	1328	1225	343	9581	240
40 m/s	10%	1194	605	380	3433	119
	15%	1686	1525	190	9681	299
	20%	1298	1036	190	7409	203

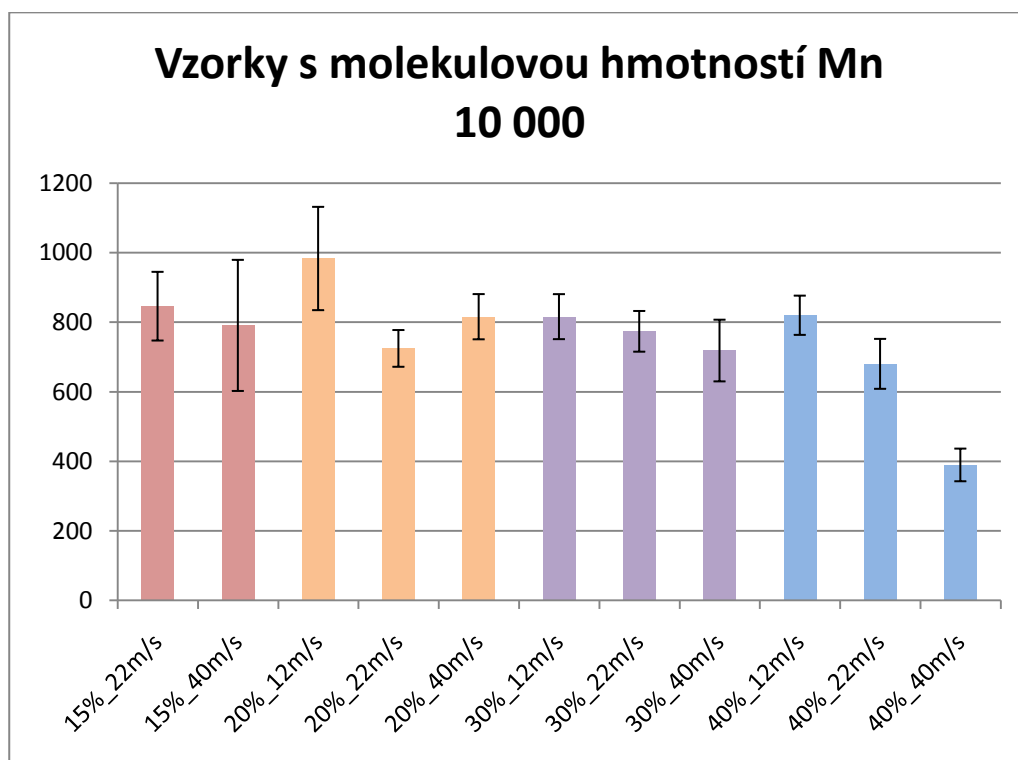
Tabulka 6: Průměry vláken. Odstředivě zvlákněná vlákna PCL o molekulové hmotnosti 45 000 při různých obvodových rychlostech



Graf 4: Přehled průměrů vláken odstředivě zvlákněného PCL o molekulové hmotnosti 45 000 při různých obvodových rychlostech i koncentracích

PCL o molekulové hmotnosti 10 000						
Rychlost	Roztok	\bar{x} [nm]	s [nm]	Min [nm]	Max [nm]	95% IS
12 m/s	15%	Nezvlákňovalo				
	20%	984	758	190	5241	149
	30%	816	330	216	1651	65
	40%	820	288	190	1809	56
22 m/s	15%	846	504	191	2603	99
	20%	725	270	269	1441	53
	30%	774	299	212	1596	59
	40%	681	366	134	2024	72
40 m/s	15%	791	961	137	8958	188
	20%	816	332	301	2289	65
	30%	719	452	191	3185	89
	40%	390	240	105	1159	47

Tabulka 7: Průměry vláken. Odstředivě zvlákněná vlákna PCL o molekulové hmotnosti 10 000 při různých obvodových rychlostech



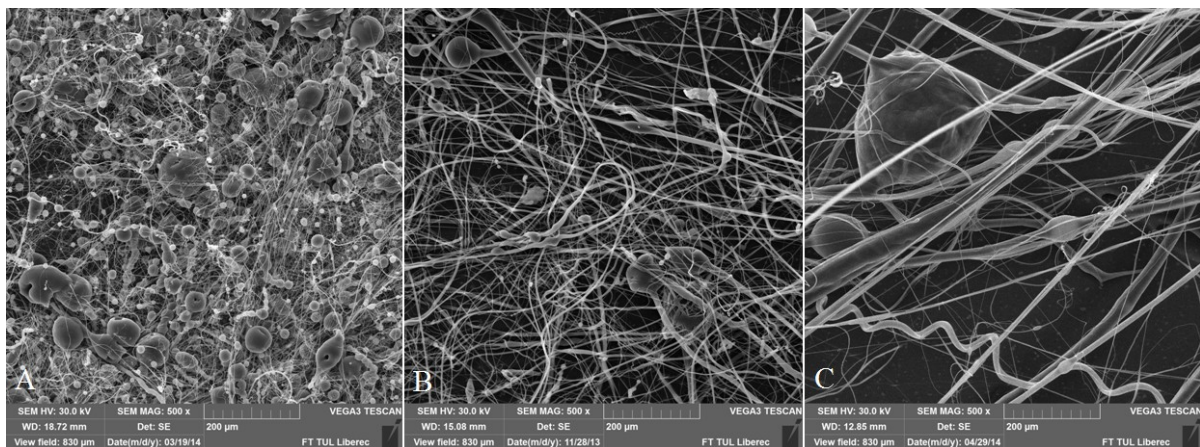
Graf 5: Přehled průměrů vláken odstředivě zvlákněného PCL o molekulové hmotnosti 10 000 při různých obvodových rychlostech i koncentracích

Z tabulky č. 7 je zřejmé, že se nepodařilo při nejnižší rychlosti a nejnižší molekulové hmotnosti, tj. 12 m/s a 15 hm%, roztok zvláknit. Bylo to dáno jeho nízkou molekulovou hmotností, díky které místo vláken, vznikaly kapičky a případně vzniklé vlákna měly tendenci odlétávat. Proto se nepodařilo získat vzorek vhodný k proměření.

Obecně lze říci, že byly pozorovány velké výkyvy v hodnotách průměrů vláken zvlákněných odstředivých zvláknováním, což může být způsobeno jednoduchým způsobem zvláknování, kdy je polymer dávkován na rotující váleček v podobě kapiček. Velikost a dopad kapičky má poté vliv na výslednou strukturu.

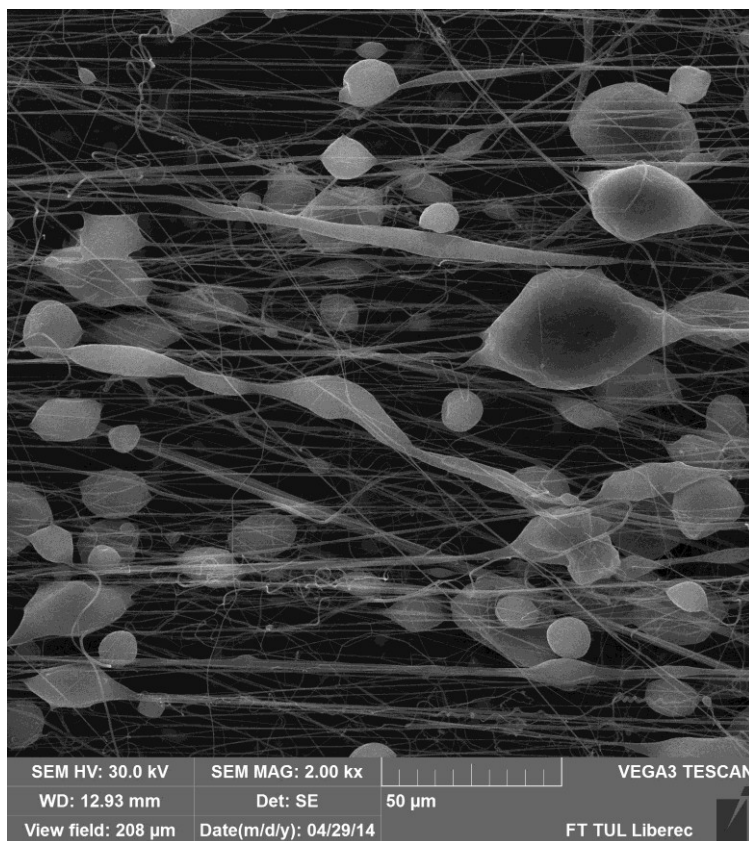
3.3.2. Morfologie vláken

Na výsledné struktuře PLC vlákenné vrstvy vyrobené odstředivým zvláknováním měla značný vliv molekulová hmotnost zvláknovaného polymeru. Pokud bychom tedy sledovali závislost molekulové hmotnosti polymeru na morfologii vláken, je možné z obrázku č. 41 pozorovat trend, že se vzrůstající molekulovou hmotností se snižuje počet defektů (kapiček, spojených vláken) a dle obrázku č. 40 v kapitole 4.1. je zřejmé, že se vzrůstající koncentrací také mizí defekty ve formě kapek.



Obrázek 40: Vliv molekulové hmotnosti na výsledné struktuře. Všechny vzorky byly zvlákněny při koncentraci 20hm% a rychlosti 22 m/s. A) Mn 10 000, B) Mn 45 000, C) Mn 80 000

Dále je možné při menším zvětšení z obr. č. 41 pozorovat, že vlákna jsou náhodně orientována a proplétají se, k čemuž docházelo u většiny vzorků. Ale objevil se také vzorek, který měl vlákna urovnána, což můžeme vidět na snímku č. 42. Orientace vláken je jednoznačně ovlivněna odběrem vzorků a množstvím vzniklých vláken také jejich uložením na kolektoru nebo dřívějším dopadem na dno zvlákňovacího zařízení.



Obrázek 41: Urovnaná vlákenná vrstva. Odstředivě zvlákněný PCL Mn 80 000, 5hm% a v 40 m/s

4 Závěr

V teoretické části byly představeny obecně známé metody výroby polymerních vláken a nanovláken. Hlavní pozornost byla zaměřená na méně obvyklou metodu zvlákňování, a to odstředivé zvlákňování a její různé obdoby. Jedná se o technologii, která se aktuálně dostává do popředí, ale podrobnějších studií neexistuje mnoho.

V druhé, experimentální části byla pozornost věnována odstředivému zvlákňování konkrétního biodegradabilního polymeru, a to polykaprolaktonu. Polykaprolakton byl rozpuštěn ve směsi chloroformu s etanolem v poměru 9:1. Připraven byl v 7 různých koncentracích a 3 různých molekulových hmotnostech. Téměř všechny vzorky se podařilo zvláknit při různých obvodových rychlostech. Výjimku tvořil 15hm% polymerní roztok PCL o molekulové hmotnosti 10 000, pro který rychlost 12m/s nebyla dostačující na tvorbu vláken. Experimentem bylo vytvořeno celkem 32 vzorků. U všech byly pořízeny snímky z elektronového rastrovacího mikroskopu, na kterých se pozorovala morfologie vláken, průměry vláken ale i například defekty, ty jsou velmi častým jevem u odstředivého zvlákňování.

Analýzou snímků byla potvrzena závislost koncentrace vláken na velikosti průměru a na výskytu defektů, s rostoucí koncentrací docházelo ke snižování počtu a velikosti defektů ve formě polymerní kapiček a k růstu průměrů vláken. Také byla patrná závislost molekulové hmotnosti polymeru na výsledné struktuře vlákenné vrstvy. U nízkých molekulových hmotností byla větší četnost defektů, ale průměr vláken se snižoval. Průměry vláken odstředivě zvlákněného polymerního roztoku měly široké rozpětí od 100 nm až po 12000 nm. Z toho je možné usuzovat, že změny parametrů měly významný vliv na výslednou strukturu vlákenné vrstvy podobně jako tomu je u procesu elektrostatického zvlákňování.

Tato bakalářská práce ukázala jednoznačné závislosti mezi změnou koncentrace polykaprolaktonu v roztocích a změnou jeho molekulové

hmotnosti na výsledné morfologii odstředivě zvlákněných vlákenných materiálů. Z hlediska ochoty ke zvláknování, množství a struktury vzniklých vláken je možné za nejlepší vzorek pro následné studie považovat vzorek: molekulové hmotnosti 80 000, koncentrace 15 hm%, obvodová rychlost 12 m/s. Tyto vzorky budou déle testovány pro jejich využití v tkáňovém inženýrství. Oproti běžně studovaným a používaným vláknům standardně elektrostaticky zvlákněným na rovinné kolektory totiž nabízejí díky větším průměrům, vláken větší, otevřené a propojené póry a struktura je celkově objemnější.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] HOŠEK, Jan. Úvod do nanotechnologie. Vyd. 1. České vysoké učení technické, 2011, 170 s. ISBN 978-80-01-04555-8.
- [2] Přednášky textilní nanomateriály 2014
- [3] Elmarco [online]. 2004- 2013 [cit. 2014-04-20]. Dostupné z: <http://www.elmarco.cz/>
- [4] Contipro [online]. © 2011 [cit. 2014-04-20]. Dostupné z: <http://www.contipro.cz/>
- [5] Mecc [online]. © 2012 [cit. 2014-04-20]. Dostupné z: <http://www.mecc.co.jp/en/>
- [6] GHANI, Mozhdeh, Ali Akbar GHAREHAGHAJI, Mokhtar ARAMI, Negar TAKHTKUSE a Babak REZAEI. Fabrication of Electrospun Polyamide-6/Chitosan Nanofibrous Membrane toward Anionic Dyes Removal. Journal of Nanotechnology[online]. 2014, vol. 2014, s. 1-12 [cit. 2014-04-20]. DOI: 10.1155/2014/278418. Dostupné z:<http://www.hindawi.com/journals/jnt/2014/278418/>
- [7] RAMAKRISHNA, Seeram. An introduction to electrospinning and nanofibers. Hackensack, NJ: World Scientific, c2005, xi, 382 p. ISBN 98-125-6454-3.
- [8] JIRSÁK, Oldřich a Iva MACKOVÁ. Netkané textilie. Vyd. 3. Liberec: Technická univerzita, Textilní fakulta, 2001, 127 s. ISBN 80-708-3511-7.
- [9] Kunal Singha, Subhankar Maity, Mrinal Singha, Palash Paul, Debi Prasad Gon, Effects of Fiber Diameter Distribution of Nonwoven Fabrics on its Properties, International Journal of Textile Science, Vol. 1 No. 1, 2012, pp. 7-14. doi: 10.5923/j.textile.20120101.02
- [10] Bezpečná nanovlákná. Chemické Listy [online]. 2009, č. 103 [cit. 2014-04-11]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2009_12_1009-1016.pdf

- [11] Materials and data. FibeRio® Technology Corporation. [online]. © 2011 [cit. 2014-03-16]. Dostupné z: <http://fiberiotech.com/materials/materials-data/>
- [12] Basic research. FibeRio® Technology Corporation. [online]. © 2011 [cit. 2014-03-16]. Dostupné z: <http://fiberiotech.com/products/rd-equipment/basic-research/>
- [13] Forcespinning: An important advancement in Nanofibers Production. In: www.tapi.org [online]. 2011 [cit.2014-03-16]. Dostupné z: <http://www.tappi.org/Downloads/Conference-Papers/2011/2011-Innovation-Nonwovens-Conference/11NET05.aspx>
- [14] How It Works. Fiberio [online]. © 2011 [cit. 2014-04-22]. Dostupné z: <http://fiberiotech.com/technology/how-it-works/>
- [15] VAZQUEZ, Beny, Horacio VASQUEZ a Karen LOZANO. Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride nanofibrous membranes by forcespinning™. Polymer Engineering [online]. 2012, vol. 52, issue 10, s. 2260-2265 [cit. 2014-04-20]. DOI: 10.1002/pen.23169. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.23169>
- [16] MCEACHIN, Zachary a Karen LOZANO. Production and characterization of polycaprolactone nanofibers via forcespinning™ technology. Journal of Applied Polymer Science. 2012-10-15, vol. 126, issue 2, s. 473-479. DOI: 10.1002/app.36843
- [17] MÎNDRU, Tudorel Bălău, Leonard IGNAT, Iulia Bălău MÎNDRU a Mariana PINTEALA. Morphological aspects of polymer fiber mats obtained by air flow rotary-jet spinning. Fibers and Polymers [online]. 2013, vol. 14, issue 9, s. 1526-1534 [cit. 2014-04-20]. DOI: 10.1007/s12221-013-1526-0. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s12221-013-1526-0>
- [18] A comparative study of jet formation and nanofiber alignment in electrospinning and electrocentrifugal spinning systems [online].

- 2011 [cit. 2013-05-11]. ISSN 0304-3886. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304388611001380>
- [19] DABIRIAN, F., S. A. HOSSEINI RAVANDI a A. R. PISHEVAR. The effects of operating parameters on the fabrication of polyacrylonitrile nanofibers in electro-centrifuge spinning. *Fibers and Polymers* [online]. 2013, vol. 14, issue 9, s. 1497-1504 [cit. 2014-04-20]. DOI: 10.1007/s12221-013-1497-1. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s12221-013-1497-1>
- [20] Shu-Liang Liu, Yun-Ze Long, Zhi-Hua Zhang, et al., "Assembly of Oriented Ultrafine Polymer Fibers by Centrifugal Electrospinning," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013, Article ID 713275, 9 pages, 2013. doi:10.1155/2013/713275
- [21] Weitz, R., et al.: Polymer Nanofibers via Nozzle-Free Centrifugal Spinning, *Nano Letters*, Vol.8, No.4, pg. 1187 - 1191 (2008)
- [22] CHANDRA, R., RUSTGI, Renu. BIODEGRADABLE POLYMERS. *Progress in Polymer Science*, 1998, 23, s. 1273–1335.
- [23] Sigma - Aldrich [online]. © 2014 [cit. 2014-04-15]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/czech-republic.html>

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Vlákna polyamidu 6 zvlákněná pomocí elektrostatického zvláknování, nasnímaná rastrovacím elektronovým mikroskopem. Převzato z [6].....	13
Obrázek 2: A) schéma bezjehlového elektrostatického zvláknování z tyčky: 1 – zdroj vysokého napětí, 2 – kovová tyčka, 3 – kapka polymerního roztoku nebo taveniny, 4 – vznikající nanovlákna, 5 – uzemněný kolektor zachytávající na-novlákna B)schéma jehlového zařízení pro elektrostatické zvláknování: 1 – dávkovací zařízení, 2 – injekční stříkačka, 3 – kovová jehla, 4 – uzemněný kolektor, 5 – zdroj vysokého napětí.....	13
Obrázek 3: Schéma bezjehlového elektrostatického zvláknování z válečku: 1 – zdroj vysokého napětí, 2 – zásobník s polymerním roztokem či taveninou, 3 – podkladová textilie, 4 – uzemněný kolektor, 5 – Rotující kovový váleček při-pojený na zdroj vysokého napětí.....	14
Obrázek 4: schéma zvláknování tažením.....	15
Obrázek 5: Schéma zařízení pro výrobu vláken technologií meltblown: a) tavící extrudér, b) dávkovací zubové čerpadlo, c) zvláknovací hubice, d) rozvod horkého vzduchu, e) síťový buben – kolektor, f) navíjení převzato z [8]	16
Obrázek 6: Vlákna PLA zvlákněné pomocí technologie meltblown. Převzato z [9]	16
Obrázek 7: Obecné schéma zařízení pro odstředivé zvláknování: 1 - motor, 2 - regulátor otáček, 3 - zvláknovací hlava, 4 - kolektor, 5 – dávkovací zařízení.....	18
Obrázek 8: SEM snímky odstředivě zvlákněného polypropylenu (PP), a graf průměrů těchto vláken. Převzato z [11].....	19
Obrázek 9: Fiberlab L1000. Převzato z [12]	20
Obrázek 10: Schéma Fiberlab L1000. Převzato z [13].....	20
Obrázek 11: Mechanismus odstředivého zvláknování pomocí zařízení CycloneL – 1000M. Převzato z [13]	21
Obrázek 12: Detail spinnerety. Převzato z [14].....	22

Obrázek 13: Detail trysek- Proud vycházející z ústí trysky je ve vnějším prostředí prudce ochlazen vzduchem, prostřednictvím působení smykových sil, při čemž dochází k ochlazování taveniny či odpařování rozpouštědla a tím ke vzniku vláken. Přejato z [14].....	22
Obrázek 14: Vlákná PA6 po 60s při 7000ot/min na Fiberlab L – 1000. Přejato z [13]	23
Obrázek 15: Vlákná PVDF po 60s při 7000ot/min na Fiberlab L – 1000. Přejato z [13]	23
Obrázek 16: Vlákná PP po 30s při 12000ot/min na Fiberlab L – 1000. Přejato z [13]	24
Obrázek 17: Odstředivě zvlákněná vlákná PVDF: (a) 18 hm% při 4000 ot/min, (b) 18 hm% při 8000 ot/min (c) 25hm% při 4000 ot/min, (d) 25 hm% při 8000 ot/min, (e) – (h) stejné obrázky jen ve větším zvětšení. Přejato z [15].....	25
Obrázek 18: Korálový efekt na vláknách PCL zvlákněných odstředivě pomocí Fiberlab L – 1000 při změně rychlosti otáčení A) 3000 ot/min, B) 6000 ot/min, C) 9000 ot/min. Přejato z [16].....	26
Obrázek 19: Schéma pro odstředivě zvláknění s proudem vzduchu. Přejato z [17]	28
Obrázek 20: Typy zvláknovacích hlav 1-přívod polymer, 2- zvláknovací otvor. (a) válcová hlava s více tryskami, (b) válcová hlava s propojenými tryskami, (c) válcová hlava s dvěma samostatnými tryskami pro dva různé polymerní roztoky, (d) kuželová hlava s radiálním radiálními tryskami. Přejato z [17]	28
Obrázek 21: Schéma zařízení pro elektro – odstředivě zvláknění. A) osa otáčení polymerního zásobníku, C) tryska tvořená jehlou, D) rotující váleček obsahující zvlákněvaný roztok či taveninu, E) kolektor, F) vznikající vlákno. Přejato z [18]	29
Obrázek 22: Detail rotujícího válečku. A) osa otáčení, B) zásobník polymerního roztoku či taveniny, C) tryska. Přejato z [19].....	29
Obrázek 23: SEM snímky vláken polymerního roztoku 15hm% polyakrilonitrilu; a) nanovlákná s defekty vytvořenými při odstředivém zvláknění, b) ukázka nestejnoměrnosti vláken vzniklých odstředivým zvlákněním , c) nanovlákná produkovaná elektro-odstředivým zvlákněním při	

10kV, d) stejnoměrná vlákna vzniklá elektro-odstředivým zvlákňováním převzato z [18]	30
Obrázek 24: A)elektro-odstředivé zvlákňování 15hm% PAN v DMF, B) elektrostatické zvlákňování 15hm% PAN v DMF převzato z [18]	31
Obrázek 25: Schéma zařízení pro elektro – odstředivé zvlákňování. Převzato z [20]	31
Obrázek 26: Snímky z optického mikroskopu elektro – odstředivě zvlákněných PVP vláken při rychlosti otáčení 420 ot/min, vzdálenosti kolektoru 3 cm a napětí (a) 4,0 kV, (b) 6,0 kV, (c) 8,0 kV. Převzato z [20]	32
Obrázek 27: Snímky z optického mikroskopu elektro – odstředivě zvlákněných PVP vláken při napětí 6,2 kV, vzdálenosti kolektoru 3 cm a počtu otáček (a) 360 ot/min , (b) 420 ot/min, (c) 540 ot/min. Převzato z [20]	32
Obrázek 28: Snímky z elektronového mikroskopu elektro – odstředivě zvlákněných PS vláken, při rychlosti otáček 420 ot/min, napětí 3,0 kV a vzdálenosti kolektoru 2,5 cm. Převzato z [20]	33
Obrázek 29: Detailní snímek tenkého filmu utvořeného na rotujícím válečku. Na obrázku si lze všimnout, že na vnější hraně z válečku vystupují tzv. prsty (fingers) označené modrým a žlutým kolečkem. Převzato z [21]	34
Obrázek 30: Schématické znázornění vzniku okrajových nestabilit.....	34
Obrázek 31: Jednotlivé oblasti při odstředivém zvlákňování bez použití trysek – žlutá a modrá část ukazuje tvorbu vláken z takzvaných „polymerních prstů“ (fingers), červená část ukazuje kapku, která je spojena s řádově stovkami vláken. Převzato z [21].....	35
Obrázek 32: Ukázka vláken, která byla zvlákněna pomocí odstředivého zvlákňování bez trysek. Nejnižší hodnota průměru byla 25nm. Převzato z [21]	35
Obrázek 33: strukturní vzorek polykaprolaktonu	36
Obrázek 34: Schéma vzniku polykaprolaktonu.....	37
Obrázek 35: Laboratorní zařízení pro odstředivé zvlákňování	38
Obrázek 36: Regulátor otáček u laboratorního zařízení pro odstředivé zvlákňování.....	39
Obrázek 37: Detail disku zařízení pro odstředivé zvlákňování	40

Obrázek 38: Buben pro zachytávání vláken při odstředivém zvlákněvání.....	41
Obrázek 39: Snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu odstředivě zvlákněných vzorků PCL o molekulové hmotnosti 80 000, při 40 m/s při různých koncentracích a dvou různých zvětšeníh.....	44
Obrázek 40: Vliv molekulové hmotnosti na výsledné strukturu. Všechny vzorky byly zvlákněny při koncentraci 20hm% a rychlosti 22 m/s. A) Mn 10 000, B) Mn 45 000, C) Mn 80 000	48
Obrázek 41: Urovnaná vlákenná vrstva. Odstředivě zvlákněný PCL Mn 80 000, 5hm% a v 40 m/s	49

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Závislost počtu otáček na průměru vláken. Převzato z [16]	26
Tabulka 2: Závislost doby zvlákňování na průměru vláken. Převzato z [16].....	27
Tabulka 3: Příprava roztoků PCL v rozpouštědle	37
Tabulka 4: Přepočet otáček na obvodové rychlosti	42
Tabulka 5: Průměry vláken. Odstředivě zvlákněná vlákna PCL o molekulové hmotnosti 80 000 při různých obvodových rychlostech.....	45
Tabulka 6: Průměry vláken. Odstředivě zvlákněná vlákna PCL o molekulové hmotnosti 45 000 při různých obvodových rychlostech.....	46
Tabulka 7: Průměry vláken. Odstředivě zvlákněná vlákna PCL o molekulové hmotnosti 10 000 při různých obvodových rychlostech.....	47

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1: Závislost koncentrace použitého polymerního roztoku na střední hodnotě průměru vzniklých vláken. Odstředivě zvlákněný vzorek PCL o molekulové hmotnosti 80 000, při 40m/s	43
Graf 2: Přehled výsledků měření průměrů vláken pro různé molekulové hmotnosti a různé obvodové rychlosti odstředivého zvláknění PCL.....	44
Graf 3: Přehled průměrů vláken odstředivě zvlákněného PCL o molekulové hmotnosti 80 000 při různých obvodových rychlostech i koncentracích.....	45
Graf 4: Přehled průměrů vláken odstředivě zvlákněného PCL o molekulové hmotnosti 45 000 při různých obvodových rychlostech i koncentracích.....	46
Graf 5: Přehled průměrů vláken odstředivě zvlákněného PCL o molekulové hmotnosti 10 000 při různých obvodových rychlostech i koncentracích.....	47